



**Universidad Carlos III de Madrid**

Escuela Politécnica superior

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química

**Grado en Ingeniería Mecánica**  
**Trabajo Fin de Grado**

**TEXTILES CONDUCTORES DE  
ALGODÓN CON NANOTUBOS DE  
CARBONO**

Tutor: Dr. Javier Pozuelo de Diego

Autor: Juan Antonio Baratas Moreno



## Agradecimientos

A mis padres y mi hermana, que son los que están conmigo en casa apoyándome en cada paso que doy y soportándome. A ellos les debo la educación que me ha permitido llegar hasta donde estoy y continuar mi camino. Y al resto de mi familia por los buenos momentos.

A Laura, por convertirse en la razón de levantarme cada día para disfrutar la vida y por su apoyo incondicional.

A mi tutor, Javier Pozuelo, que ha conseguido despertar en mí el interés por el mundo de la nanotecnología y me ha guiado a través de una pequeña parte del mismo. También a Marta por toda su ayuda en el laboratorio con los diferentes equipos. Y a aquellos profesores que me dieron la base de conocimiento necesaria para poder estudiar lo que me gusta.

Por supuesto a mis amigos del colegio, con los que llevo toda la vida y que se han convertido en una segunda familia. También a los amigos de la universidad, con los que es un placer sobrevivir cada año en la UC3M, sin ellos nada hubiera sido lo mismo.



## Tabla de contenidos

<b>Agradecimientos .....</b>	<b>i</b>
<b>1. Resumen .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Objetivos .....</b>	<b>2</b>
2.1 Objetivos principales .....	2
2.2 Objetivos secundarios .....	2
<b>3. Introducción .....</b>	<b>3</b>
3.1 Nanotubos de carbono .....	3
3.1.1 Definición .....	3
3.1.2 Origen .....	4
3.1.3 Tipos de nanotubos de carbono .....	5
3.2 Síntesis de nanotubos de carbono .....	7
3.2.1 Síntesis por descarga por arco .....	7
3.2.2 Síntesis por vaporización láser .....	8
3.2.3 Síntesis por CVD .....	8
3.3 Caracterización de nanotubos .....	9
3.4 Propiedades de CNT .....	10
3.4.1 Propiedades eléctricas .....	10
3.4.2 Propiedades térmicas .....	10
3.4.3 Propiedades mecánicas .....	11
3.4.4 Propiedades ópticas .....	11
3.4.5 Propiedades hidrófobas .....	11
3.4.6 Propiedades ignífugas .....	11
3.4.7 Propiedades químicas (dopado de CNT) .....	12
3.4.8 Resumen y comparación de propiedades .....	12
3.5 Aplicaciones de los CNT .....	13
3.5.1 Electrónica .....	13
3.5.2 Sensores .....	13
3.5.3 Instrumentación científica .....	14
3.5.4 Materiales .....	14
3.5.5 Energía .....	14



3.5.6 Mecánica .....	14
3.6 Smart fabrics .....	15
3.6.1 Utilización de CNT en smart fabrics .....	15
3.6.2 Aplicaciones de smart fabrics .....	16
3.7 Procesos industriales de tinción de textiles .....	16
3.7.1 Proceso de tinción .....	17
3.7.1.1 Preparación .....	17
3.7.1.2 Tinción .....	18
<b>4. Planteamiento teórico .....</b>	<b>20</b>
4.1 Planteamiento .....	20
4.2 El efecto Joule .....	20
4.3 Transferencia de calor .....	21
4.3.1 Convección natural .....	22
4.3.2 Cálculo del coeficiente de convección .....	23
4.4 Temperatura de equilibrio .....	24
<b>5. Método experimental .....</b>	<b>25</b>
5.1 Procedimiento experimental .....	25
5.1.1 Materiales de partida .....	25
5.1.2 Oxidación de los nanotubos de carbono .....	25
5.1.3 Mordentado .....	26
5.1.4 Preparación de dispersión de CNT .....	26
5.1.5 Inmersión de los tejidos .....	26
5.1.6 Lavado y secado .....	27
5.2 Caracterización de las muestras .....	27
5.2.1 Microscopía electrónica (SEM) .....	27
5.2.2 Termogravimetría (TGA) .....	28
5.2.3 Medida de conductividad eléctrica .....	29
5.2.4 Termografía .....	30
<b>6. Resultados .....</b>	<b>31</b>
6.1 Resultados de los ensayos .....	31
6.1.1 Inmersión de las telas .....	31
6.1.2 Variación de peso .....	32
6.1.3 Medida de conductividad .....	34



6.1.4 Microscopía SEM.....	34
6.1.5 Termogravimetría .....	35
6.1.6 Termografía .....	36
6.2 Comparativa de resultados .....	41
6.2.1 Masa de CNT v.s. conductividad .....	41
6.2.2 Temperatura de equilibrio v.s. conductividad.....	41
6.2.3 Temperatura de equilibrio v.s. voltaje .....	43
6.2.4 Temperatura de equilibrio v.s. potencia por metro cuadrado .....	43
<b>7. Conclusiones .....</b>	<b>45</b>
<b>8. Trabajos futuros .....</b>	<b>47</b>
<b>9. Bibliografía .....</b>	<b>48</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>50</b>
Termografía tela 2 .....	51
Termografía tela 3 .....	52
Termografía tela 4 .....	53
Termografía tela 5 .....	54



## Índice de figuras

<i>Figura 1: Varias formaciones alotrópicas del carbono</i>	<i>3</i>
<i>Figura 2: Sujio lijima con un modelo de un SWNT</i>	<i>4</i>
<i>Figura 3: SWNT y MWNT</i>	<i>5</i>
<i>Figura 4: Morfología de los CNT según su quiralidad</i>	<i>6</i>
<i>Figura 5: Red de grafeno con vector quiral y de traslación</i>	<i>6</i>
<i>Figura 6: Sistema de síntesis de nanotubos por descarga de arco</i>	<i>7</i>
<i>Figura 7: Sistema de síntesis de nanotubos por CVD</i>	<i>8</i>
<i>Figura 8: Comportamiento eléctrico de los nanotubos según los coeficientes de Hamada</i>	<i>10</i>
<i>Figura 9: Material de alta flexibilidad y rendimiento electrónico</i>	<i>11</i>
<i>Figura 10: Sistema de tinción discontinuo y continuo</i>	<i>19</i>
<i>Figura 11: Componentes de un SEM</i>	<i>27</i>
<i>Figura 12: Cámara FLIR Serie E</i>	<i>30</i>
<i>Figura 13: Aumento de peso frente a nº de inmersiones</i>	<i>33</i>
<i>Figura 14: Micrografías SEM</i>	<i>35</i>
<i>Figura 15: Resultados TGA</i>	<i>36</i>
<i>Figura 16: Termografía tela 5</i>	<i>36</i>
<i>Figura 17: Termografía tela 4</i>	<i>37</i>
<i>Figura 18: Termografía tela 3</i>	<i>37</i>
<i>Figura 19: Termografía tela 2</i>	<i>37</i>
<i>Figura 20: Curvas de calentamiento tela 2</i>	<i>38</i>
<i>Figura 21: Curvas de calentamiento tela 3</i>	<i>38</i>
<i>Figura 22: Curvas de calentamiento tela 4</i>	<i>39</i>
<i>Figura 23: Curvas de calentamiento tela 5</i>	<i>39</i>



<i>Figura 24: Curvas de temperatura según la conductividad (40V)</i>	<i>40</i>
<i>Figura 25: Conductividad frente a cantidad de CNT captados</i>	<i>41</i>
<i>Figura 26: Temperatura de equilibrio frente a conductividad</i>	<i>42</i>
<i>Figura 27: Temperatura de equilibrio frente a voltaje</i>	<i>43</i>
<i>Figura 28: Temperatura de equilibrio frente a potencia por metro cuadrado</i>	<i>52</i>



## Índice de tablas

<i>Tabla 1: Resumen de propiedades de los CNT</i>	<i>12</i>
<i>Tabla 2: Conductividad de cada tela</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 3: Temperaturas de equilibrio</i>	<i>40</i>





## 1. Resumen

En los últimos años los tejidos inteligentes (smart fabrics o e-textiles) han atraído la atención de diferentes campos del conocimiento debido a su gran potencial y a la multitud de posibles aplicaciones que presentan. Esta tecnología se basa en dotar de propiedades eléctricas a los tejidos sin que pierdan las características propias de los mismos que permiten la confección de prendas de vestir cómodas.

Los actuales e-textiles consisten en dispositivos electrónicos ensamblados en la ropa y conectados entre sí por medio de cables y electrodos metálicos entretejidos. Esto supone un aumento considerable del peso de los textiles. Por otro lado, la utilización de metales presenta problemas de durabilidad debido a que los continuos doblados y estirados a los que está sometida la ropa por los movimientos del cuerpo acaban rompiendo los cables.

En este proyecto se ha tratado de resolver los problemas que aparecen eliminando los elementos metálicos y dotando a las propias telas de conductividad. Para ello se ha buscado crear una red de nanotubos de carbono en el tejido.

Las aplicaciones de las telas inteligentes son numerosas, pero el presente proyecto se centra en conseguir un tejido capaz de calentarse por efecto Joule al aplicarle una corriente eléctrica.



## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivos principales**

- Impregnación de textiles con una tinta de nanotubos de carbono mediante un proceso escalable a nivel industrial con el fin de que se calienten por efecto Joule manteniendo las propiedades propias de los textiles para la confección de prendas de vestir.
- Creación de una red interconectada de nanotubos de carbono en el tejido para dotar de suficiente conductividad al mismo como para permitir el efecto Joule.

### **2.2 Objetivos secundarios**

- Oxidar superficialmente los nanotubos para aumentar su polaridad y facilitar así su dispersión en medios líquidos.
- Crear un tinte de nanotubos mediante la dispersión de los mismos en un medio líquido para permitir la aplicación de métodos tradicionales de tinción de textiles.
- Conseguir que se adhieran a los tejidos la mayor cantidad de nanotubos posible para aumentar al máximo la conductividad de los mismos.
- Caracterización morfológica de las muestras mediante microscopía de barrido (SEM).
- Caracterización eléctrica de las muestras mediante la medida de la conductividad de las mismas.
- Caracterización térmica de las muestras sometiéndolas a corriente eléctrica y realizando medidas de temperatura con una cámara térmica.

## 3. Introducción

### 3.1 Nanotubos de carbono

#### 3.1.1 Definición

Se denomina nanotubo a aquellas estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden del nanómetro ( $10^{-9}$  m). Existen nanotubos de diversos materiales – silicio, nitruro de boro,... - pero, en general, el término se utiliza para hacer referencia a los nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés, *Carbon Nanotube*).

Son una forma alotrópica del carbono al igual que el diamante, el grafeno o los fullerenos. Su estructura se puede considerar conceptualmente como una lámina de grafeno enrollada sobre si misma formando un tubo. Según el grado de enrollamiento y la estructura del mismo se pueden obtener nanotubos de diámetros y geometrías internas diferentes.

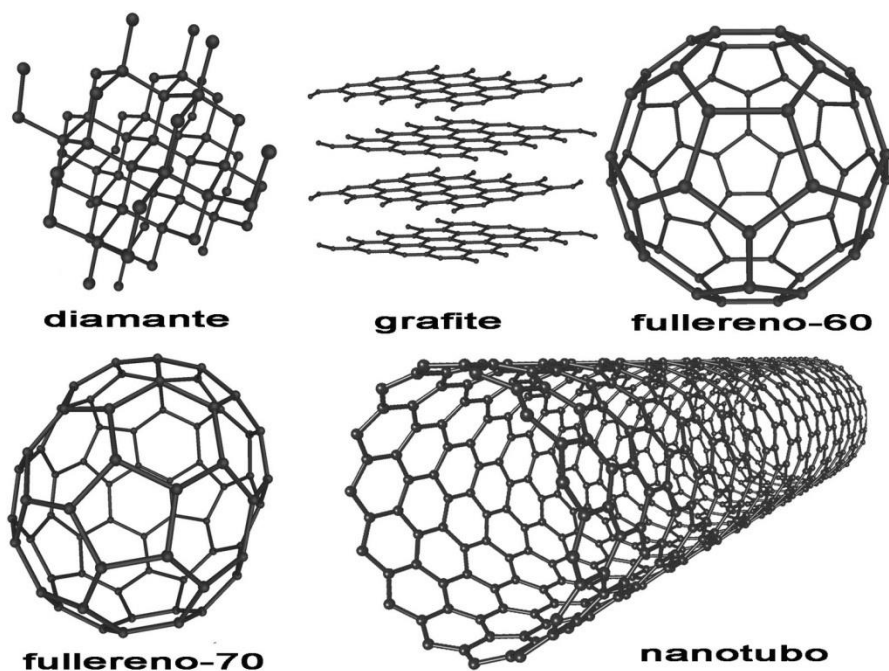


Figura 1: Varias formas alotrópicas del carbono.

Estos nanotubos de carbono están siendo estudiados activamente por su interés fundamental para la química y por sus aplicaciones tecnológicas. A modo de ejemplo, son la primera sustancia conocida por el hombre capaz de soportar su propio peso de forma indefinida, lo que permitiría realizar construcciones de gran altura.

### 3.1.2 Origen

En 1889 Hugues y Chambers patentaron en EE.UU un procedimiento para la fabricación de filamentos de carbono utilizando como gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro. Se puede considerar este como el primer antecedente sobre la producción de filamentos hechos de carbono

Es en 1952 cuando L.V. Radushkevich y V.M. Lukyanovich publicaron imágenes en las que se podían observar claramente 50 tubos de carbono de diámetro nanométrico. Esta publicación se realizó en el diario oficial de química física de la Unión Soviética en ruso, lo que supuso que pasase inadvertido para los científicos occidentales debido a la situación de la Guerra Fría. Probablemente los nanotubos de carbono existieran antes, pero no se pudieron contemplar hasta la invención del microscopio de transmisión de electrones TEM.

En 1953, con el desarrollo del microscopio electrónico Davis, Slawson y Rugby describen la producción de unos filamentos entre 100 y 200 nm. En 1958 Hillert y Lange realizan una caracterización de dichos filamentos, los cuales poseían una estructura altamente gráfica.

Ya en la década de 1970 es cuando empieza a estudiarse de forma exhaustiva la generación de filamentos de carbono por procesos catalíticos a partir de diversos precursores y utilizando como catalizadores diferentes metales.

En 1981 un grupo de científicos soviéticos publicó los resultados de la estructura química y caracterización de las nanopartículas de carbono. A partir de imágenes TEM sugirieron los nanotubos se habían formado a partir del enrollamiento de capas de grafito en forma de cilindros. También especularon que durante dicho enrollamiento pueden formarse diferentes estructuras.

En 1987 Howard G. Tennent (Hyperion Catalysis) registró una patente en EE.UU. por la producción de “fibrillas discretas cilíndricas de carbono”. Tenían un diámetro de entre 3,5 a 70 nanómetros y una longitud de 100 veces el diámetro.

Es en 1991 cuando el investigador Sumio Iijima del NEC descubre nanotubos de carbono huecos de pared múltiple (MWNT) en el material insoluble de varillas de grafito quemadas por el método de arco. Es hito fue el causante de la revolución investigativa de los nanotubos de carbono. El trabajo de Iijima y el de Bethune en IBM provocaron un aumento de los estudios sobre los nanotubos.

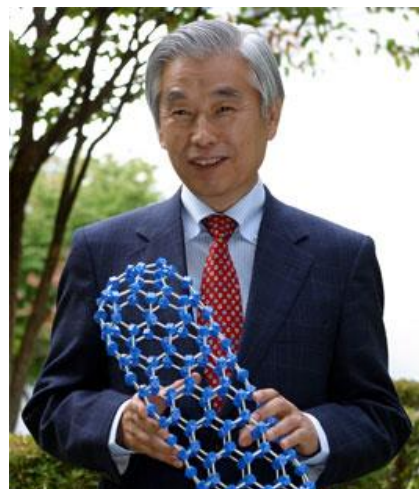


Figura 2: Sumio Iijima

En 1992 los físicos Noriaki Hamado, Shin-ichi Sawada y Atsushi Oshiyama predijeron propiedades interesantes para los nanotubos de pared única (SWNT), los cuales aún no se lograban sintetizar en el laboratorio. Finalmente en 1993 Sumo Iijima e Ichihashi demostraron la existencia de los mismos.

### 3.1.3 Tipos de nanotubos de carbono

En este apartado se muestran posibles formas de clasificar a los nanotubos. Podemos realizar una primera distinción según el número de capas que poseen:

- Nanotubos de pared múltiple (MWNT): están formados por capas concéntricas de forma cilíndrica separadas entre sí por, aproximadamente, la distancia interplanar del grafito. Fueron los primeros que se sintetizaron. Dentro de este tipo existen dos modelos que los describen:
  - *Modelo Parchment*: una única hoja de grafeno es enrollada sobre sí misma.
  - *Modelo de muñeca rusa*: diferentes láminas de grafeno enrollado dispuestas concéntricamente.
- Nanotubos de pared única (SWNT): son aquellos que se pueden visualizar como una única capa de grafeno enrollada formando un cilindro de diámetro del orden del nanómetro y longitud del orden de la micra. En sus extremos poseen semiestructuras de fullerenos cerrando el tubo.

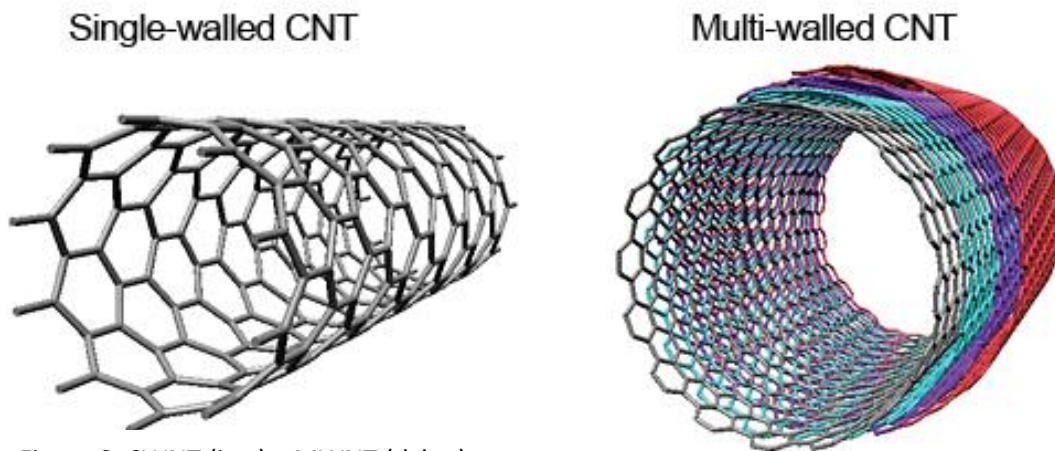


Figura 3: SWNT (izq.) y MWNT (dcha.).

Por otro lado, podemos realizar una clasificación en función de la morfología de los nanotubos. Esta viene definida por el diámetro y el ángulo quiral o helicidad ( $\phi$ ). Estos dos parámetros quedan completamente definidos por los índices de Hamada designados como (n,m); además, serán los que marquen la mayoría de propiedades de los mismos:

- Nanotubos armchair (n,n): estos nanotubos tienen ambos índices de Hamada iguales y poseen un ángulo quiral de  $\phi=0^\circ$ .
- Nanotubos zig-zag (n,0): en este caso el índice m es cero, el ángulo quiral será de  $\phi=30^\circ$ .
- Nanotubos chiral (n,m): en este caso los dos índices son diferentes y además deben cumplir que  $n>m>0$ . La helicidad será de  $0^\circ < \phi < 30^\circ$ .

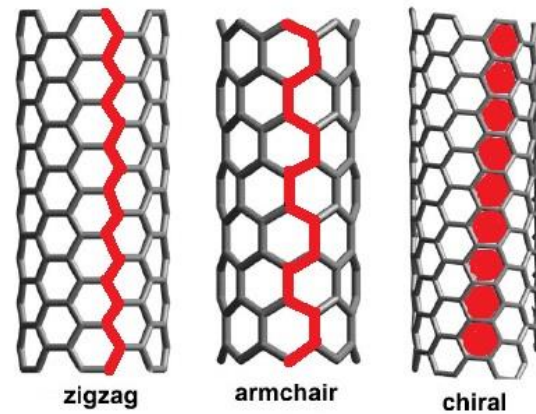


Figura 4: Morfología de los CNT según su quiralidad.

En la figura 5 se puede observar la red de un SWNT desarrollada – lo que correspondería a una red de grafeno – incluyendo el vector chiral ( $C_h$ ) y el de traslación (T):

- Vector chiral: define la posición relativa de dos sitios en la red de grafeno 2D, está definido por dos números enteros (n, m), conocidos como índices de Hamada, y por los vectores unitarios ( $a_1$  y  $a_2$ ) de la red hexagonal:

$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2$$

- Vector de traslación: vector unitario orientado según el eje del nanotubo. Es perpendicular al vector chiral.

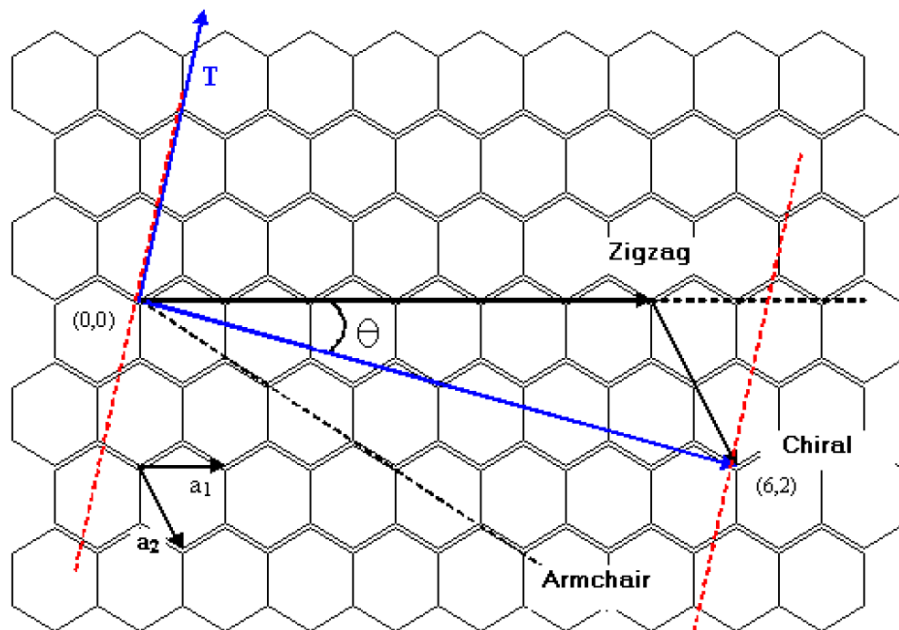


Figura 5: Red de grafeno con vector quiral y de traslación.

## 3.2 Síntesis de nanotubos de carbono

Aunque el primero en ver un nanotubo fue el investigador del NEC Sumio Iijima en 1991, la producción de los mismos no es tan reciente. En una hoguera el calor separa los átomos de carbono, posteriormente se recombinarán en diferentes formas – glóbulos amorfos, esferas (fullerenos) o cápsulas cilíndricas (nanotubos) – formando el hollín. Por tanto, se han producido nanotubos de carbono, como mínimo, desde que se hacen hogueras.

Actualmente se conocen métodos de fabricar hollín con una gran proporción de nanotubos, los tres principales son: descarga por arco, vaporización por láser y deposición por vaporización química (CVD). Sin embargo, estos tienen limitaciones importantes; todos producen una mezcla de nanotubos con una amplia gama de longitudes, numerosos defectos y torsiones.

### 3.2.1 Síntesis por descarga por arco

Este método fue publicado por Thomas Ebbeser y Pullickel M. Ajayan, pertenecientes al laboratorio de investigación Fundamental de NEC, en 1992. Es el primer método utilizado para la producción macroscópica de nanotubos.

El sistema está compuesto de dos barras de grafito con diámetros de entre 0,5 a 40 mm separadas unos milímetros entre sí y conectadas a una fuente de alimentación de 20-50 V. Al conectar la fuente salta una chispa entre las barras con una intensidad de corriente de unos 50-12 A y una presión base de 400 torr de helio. El carbono se evapora en un plasma caliente, parte del mismo volverá a condensar en forma de nanotubos.

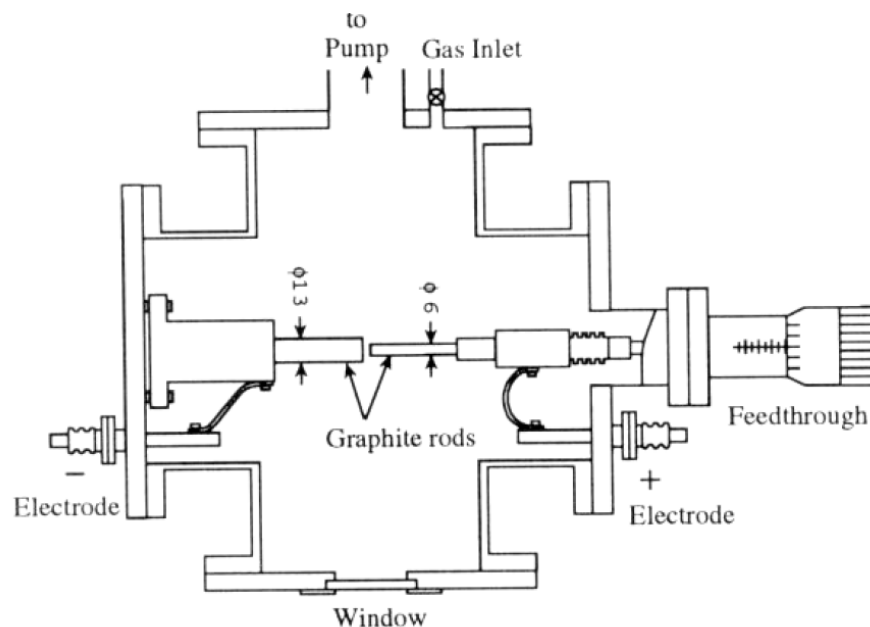


Figura 6: Sistema de síntesis de nanotubos por descarga de arco.



Las características de este procedimiento se recogen a continuación:

- Rendimiento: hasta un 30% en masa.
- Ventajas: las altas temperaturas y los catalizadores metálicos añadidos a las barras pueden producir tanto SWNT como MWNT con pocos defectos estructurales.
- Limitaciones: se obtienen nanotubos cortos generalmente (menos de 50 micras) y con una distribución de tamaños aleatoria. Además de los nanotubos se forman fullerenos y carbono amorfo.
- Distribución de diámetros: se suele obtener un rango amplio de diámetros. Además, la formación de un nanotubo de una micra tarda alrededor de 0,1 s, lo que supone que se añade un anillo de carbono cada  $10^{-5}$  s, lo que se considera un crecimiento lento.

### 3.2.2 Síntesis por vaporización láser

Este método sigue el mismo principio que el anterior, solo que en lugar de utilizar un arco eléctrico para la vaporización del carbono se emplea un pulso láser. Esta técnica fue utilizada por primera vez por un grupo de la Universidad de Rice que se ocupaban del bombardeo de metales con estos pulsos intensos de láser. Ensayaron con varios catalizadores (Fe, Co, Ni) y, finalmente, determinaron unas condiciones en las que se producen una gran cantidad de SWNT.

Las características de este procedimiento son:

- Rendimiento normal: hasta un 70% en masa.
- Ventajas: se producen SWNT con un diámetro controlable variando la temperatura de reacción.
- Limitaciones: el coste de los equipos láser es muy elevado.

### 3.2.3 Síntesis por CVD

El método de CVD (Chemical Vapour Deposition) es utilizado frecuentemente para realizar tratamientos superficiales – por ejemplo, para herramientas de mecanizado. La introducción del proceso para la producción de nanotubos la realizó Morinubo Endo, de la Universidad de Shinsu.

Para ello se coloca un sustrato que actúa de catalizador (Fe, Co, Ni) formando una película fina de 1 a 50 nm de espesor en un horno de

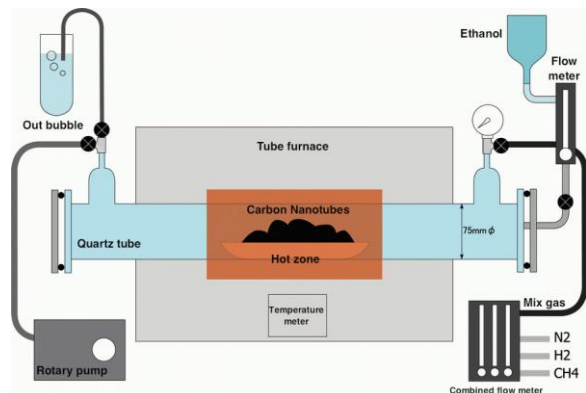


Figura 7: Sistema de síntesis de nanotubos por CVD



atmósfera inerte de helio a baja presión. Se calienta a unos 600°C y se añade lentamente gas metano, acetileno o benceno. Los átomos de carbono contenidos en los mismos se liberan y recombinan en forma de nanotubos. Características:

- Rendimiento: desde un 20% a casi un 100%.
- Ventajas: Es el método más sencillo de los tres para su aplicación a escala industrial ya que ya se utiliza para recubrimientos. Puede utilizarse para fabricar nanotubos largos para utilizarlos como fibras en composites.
- Limitaciones: los nanotubos generados por CVD suelen ser MWNT y en ocasiones contienen numerosos defectos. Esto causa que tengan una resistencia a la tracción de un 10% respecto a los fabricados por descarga de arco.

### 3.3 Caracterización de nanotubos

Tras la síntesis de los nanotubos es necesario caracterizar las muestras obtenidas, es decir, obtener información sobre su grado de pureza, ordenamiento, distribución de diámetros, etc. Las técnicas más utilizadas para ello son:

- **Espectroscopia Raman:** se basa en el efecto descubierto por Chandrasekhara Raman en 1928. Se hace incidir luz sobre la muestra y mide la diferencia de energía entre los fotones incidentes y los dispersados por los átomos de la muestra. De esta forma se obtienen datos sobre la estructura de los nanotubos.
- **Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM):** se hace colisionar un haz de electrones suficientemente acelerado con una muestra de espesor delgado convenientemente preparada. Cuando los electrones chocan con la muestra parte de ellos son dispersados selectivamente. Tanto los dispersados como los que atraviesan la muestra son conducidos por unas lentes para formar una imagen sobre una CCD. Se utiliza para estudiar la morfología de los CNT y la detección de partículas metálicas incorporadas a los mismos.
- **Microscopía electrónica de barrido (SEM):** proporciona información sobre la superficie de la muestra. Se basa en barrer un haz de electrones sobre un área de tamaño deseado mientras un monitor muestra información en función de los detectores disponibles.
- **Microscopía de fuerzas atómicas (AFM):** permite la investigación del estado químico, mecánico o eléctrico de estructuras nanométricas con independencia de la naturaleza de las mismas. Consiste en una punta afilada situada en el extremo de una palanca flexible que recorre la superficie de la muestra manteniendo una fuerza de interacción constante. El movimiento de barrido lo realiza un escáner piezoeléctrico, y la interacción punta/muestra se monitoriza reflejando un láser en la parte trasera de la palanca que se recoge en un fotodiodo.

- **Microscopía de efecto túnel (STM):** es un tipo de AFM que mide la topografía de las superficies conductoras utilizando una corriente de túnel que depende de la separación entre la punta y la superficie de la muestra.

### 3.4 Propiedades de CNT

Las propiedades de los nanotubos dependen del número de capas concéntricas que posea, el modo de enrollamiento y el diámetro. A continuación se describirán las propiedades principales de los CNT.

#### 3.4.1 Propiedades eléctricas

Los nanotubos de carbono son buenos conductores, pueden actuar con comportamiento conductor metálico, semiconductor o superconductor. Para que un CNT sea conductor (metálico) debe cumplirse que la diferencia entre los índices de Hamada ( $n-m$ ) sea múltiplo de 3. En la figura 8 se muestra una representación gráfica del tipo de conductor en función del vector chiral.

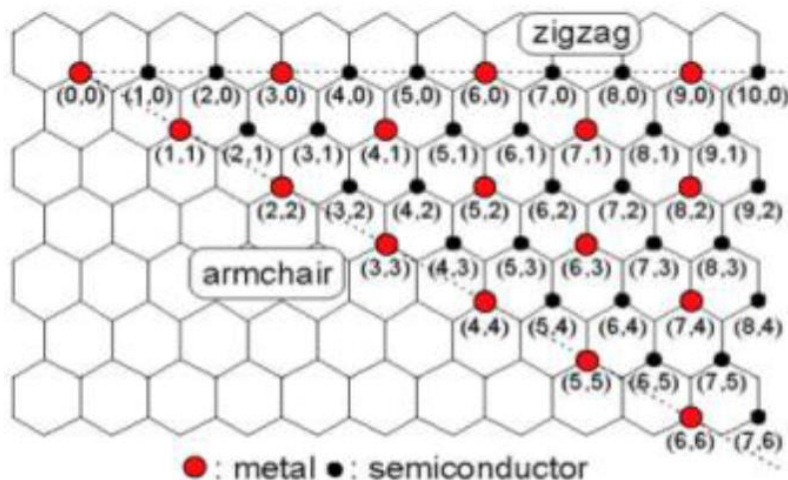


Figura 8: Comportamiento eléctrico de los nanotubos según los coeficientes de Hamada.

Por otro lado, resuenan mecánicamente ante una señal electromagnética incidente, pueden tener comportamiento resistivo, capacitivo e inductivo, se deforman en presencia de un campo eléctrico por fuerzas electroestáticas y pueden transformar la luz en electricidad o producir luz ante un exceso de carga.

Estas características hacen que las aplicaciones de los nanotubos en el campo de electricidad y electrónica sean numerosas. Se pueden crear diodos, transistores, interconectores,..., todo ello de tamaño nanométrico.

#### 3.4.2 Propiedades térmicas

Presentan una alta estabilidad a altas temperaturas, aguantan hasta alrededor de 2800°C en vacío y unos 750°C en el aire. Por otro lado, tienen una conductividad térmica muy

elevada: unos 6000 W/K·m a temperatura ambiente en la dirección del nanotubo. Sin embargo, reflejan el calor aplicado en direcciones perpendiculares al eje.

Con estas características se pueden crear materiales compuestos con alta conductividad en una dirección pero aislante en las demás. Esto podría permitir transmitir calor de un punto a otro reduciendo considerablemente las pérdidas en direcciones no deseadas.

### 3.4.3 Propiedades mecánicas

Constituyen uno de los materiales más duros conocidos (similares a los diamantes), poseen también elevada tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad y elasticidad (aunque son necesarios grandes esfuerzos para deformarlos).

El módulo de Young puede alcanzar 1 TPa, la elongación un 10% y la resistencia a la tracción 50 GPa. Todo esto acompañado de una baja densidad (1,35 g/cm<sup>3</sup>). En cuanto a su elasticidad, resulta difícil deformarlos en la dirección del eje pero son flexibles ante deformaciones perpendiculares al mismo.

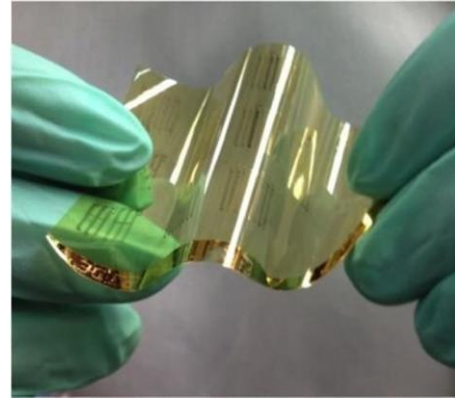


Figura 9: Material de alta flexibilidad y rendimiento electrónico. BAO LAB, Stanford University

### 3.4.4 Propiedades ópticas

Los nanotubos de carbono son capaces de generar corrientes eléctricas al ser iluminados con luz visible, y viceversa. Presentan fotoluminiscencia y absorben radiación visible e infrarroja. Esto permite el desarrollo de materiales compuestos con múltiples efectos ópticos.

### 3.4.5 Propiedades hidrófobas

Poseen la característica de repeler el agua, propiedad que pueden transmitir a los materiales compuestos de los que forman parte

### 3.4.6 Propiedades ignífugas

Se ha comprobado experimentalmente que los polímeros reforzados con nanotubos tienen propiedades ignífugas. Se desconoce aún el motivo pero se piensa que al elevar la temperatura los nanotubos se desplazarían hacia la superficie del material y protegerían el interior del mismo (como se ha dicho antes, son grandes aislantes en dirección perpendicular al eje).

Esto abre un gran abanico de aplicaciones ya que permite sustituir los materiales utilizados actualmente de protección frente al fuego que resultan perjudiciales para el medio ambiente.

### 3.4.7 Propiedades químicas (dopado de CNT)

Al estar los nanotubos formados por carbono puro, permiten el acoplamiento de estructuras químicas en las paredes de los mismos y en los extremos con el fin de modificar sus propiedades.

Esto permite una inmensa variedad de aplicaciones de los mismos, por ejemplo, se pueden agregar compuestos que favorezcan la dispersión de los mismos en un determinado solvente. También se ha conseguido agregar biomoléculas y enzimas que pueden actuar como biodetectores.

### 3.4.8 Resumen y comparación de propiedades

En la Tabla 1 se muestra un resumen de las principales propiedades y una comparación con materiales de uso frecuente:

Propiedad	Nanotubos	Comparación
Densidad	1,35 g/cm <sup>3</sup>	La mitad que el aluminio (2,7 g/cm <sup>3</sup> ) y 6 veces menor que la del acero (7850 g/cm <sup>3</sup> ).
Resistencia a la tracción	50 GPa	Algunas aleaciones de titanio llegan a 1,2 GPa y las aleaciones de acero de alta resistencia pueden alcanzar 2 GPa.
Elasticidad	Pueden doblarse a grandes ángulos y vuelven a su estado original sin daños.	Los metales y fibras de carbono se fracturan ante esfuerzos similares.
Capacidad de transporte de corriente	Se estima en 10 <sup>9</sup> A/cm <sup>2</sup>	Los cables de cobre funden aproximadamente a 10 <sup>6</sup> A/cm <sup>2</sup>
Conductividad térmica	6000 W/K·m (en la dirección del eje)	El aluminio tiene 209, el cobre 372 y el diamante 2300 (todo en W/K·m).
Estabilidad térmica	Hasta 2800°C en vacío y 750°C en aire	Los materiales metálicos utilizados en microchips funden entre 600-1000°C.

Tabla 1: Resumen de propiedades de los CNT

## 3.5 Aplicaciones de los CNT

Se pasa ahora a describir distintas aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono. Existe una gran cantidad de usos posibles como muestran algunos informes<sup>[3],[7]</sup>, sin embargo, aquí se recogerán algunos de los más interesantes.

### 3.5.1 Electrónica

Las propiedades eléctricas de los nanotubos hacen que puedan suponer una revolución en algunos campos como la electrónica y la informática. Como se ha dicho antes, pueden actuar como conductores o semiconductores en función del vector chiral, esto permitiría su uso como sustitutos del silicio en la fabricación de componentes electrónicos (semiconductores) y de los metales comunes utilizados en interconectores (conductores). La principal ventaja de los CNT sería la posibilidad de reducir la escala de los componentes a tamaños nanométricos en los que las tecnologías vigentes no se comportan bien.

Tienen otras propiedades importantes como la posibilidad de actuar como emisores de campo. Esto permitiría el uso de nanotubos en la fabricación de pantallas planas, lámparas y tubos luminiscentes, fuentes de rayos X, etc. Además, resuenan mecánicamente ante una señal electromagnética incidente y tienen comportamiento resistivo, capacitivo e inductivo, por lo que se pueden utilizar para crear filtros RF.

Se han encontrado otras posibilidades como la fabricación de memorias no volátiles, aplicaciones optoelectrónicas – recordemos que son capaces de convertir la luz en electricidad, y viceversa –, grabado (etching) de nanotrincheras o espintrónica.

### 3.5.2 Sensores

Un sensor no es más que un dispositivo que detecta cierta característica del medio externo y la transforma en otra que sea fácilmente transmisible, medible y procesable; en general será una señal eléctrica.

Una de las principales aplicaciones que se está investigando actualmente es la de introducir biomoléculas en la estructura de los nanotubos que permitan la utilización de los mismos como sensores biológicos o químicos. Por ejemplo, se podrían utilizar como detectores de contaminantes, agentes infecciosos como la gripe o para detectar si una persona está sangrando.

Se pueden utilizar también como sensores mecánicos debido a la variación de la resistencia de los mismos al ser sometidos a fuerzas; sensores térmicos, ya que su resistencia también se puede variar con la temperatura o sensores electromagnéticos y de presión por emisión de campo.



### 3.5.3 Instrumentación científica

Los nanotubos de carbono podrían utilizarse en instrumentos científicos que requieran elementos de pequeño tamaño pero que mantengan buenas propiedades mecánicas. Un ejemplo son los microscopios de sonda de barrido, estos recorren la superficie de la muestra con una sonda alargada y de diámetro nanométrico que detecta las variaciones topográficas.

Se podrían utilizar nanotubos como sondas debido a que pueden ser de diámetro suficientemente pequeños pero manteniendo la longitud y la resistencia mecánica necesarias. Otra posible aplicación sería en contadores Coulter (contadores de partículas) como canal a través del cual pasan las partículas que se quieren contar.

### 3.5.4 Materiales

Los CNT pueden utilizarse para el desarrollo de nuevos materiales. Vistas sus propiedades, las posibilidades serían prácticamente infinitas a priori. Su uso sería principalmente como parte de materiales compuestos. El tamaño de los mismos permitiría crear elementos no dimensionales (polvos nanométricos), unidimensionales (fibras o vigas), bidimensionales (películas o tejidos) y tridimensionales – entendiéndose como dimensiones únicamente aquellas de tamaño macroscópico.

### 3.5.5 Energía

Podrían utilizarse los nanotubos en aplicaciones de almacenamiento de energía como almacenamiento de hidrógeno y otros gases (para su utilización en pilas de combustible) o para crear supercondensadores.

Otra posible vía dentro del campo de la energía es la de la conversión de la misma. Podrían fabricarse elementos como pilas de combustible, baterías o células solares que aprovechen el efecto fotoeléctrico para generar electricidad.

La ventaja de los CNT sobre las tecnologías utilizadas actualmente es que permitirían reducir el tamaño de los dispositivos a la vez que se mejoran sus características, uno de los grandes retos tecnológicos de hoy en día que resultaría especialmente útil en la industria de dispositivos portátiles o vehículos eléctricos.

### 3.5.6 Mecánica

Como se ha visto anteriormente, las propiedades mecánicas de los nanotubos son bastante superiores a las de cualquier material conocido, a eso se le une una baja densidad. A priori, las principales aplicaciones serían aquellas destinadas a obtener elementos más resistentes y más ligeros, lo que sería de gran utilidad en el mundo aeronáutico y aeroespacial. Sin embargo, existen multitud de aplicaciones adicionales.

Un ejemplo sería el desarrollo de amortiguadores. El mecanismo de amortiguación parece estar relacionado con la escala micro y nanométrica, con la disipación de energía por fricción. Los CNT aportarían una gran área de contacto, una baja densidad y alta estabilidad térmica. Se podrían utilizar sistemas de amortiguación por disipación mecánica en lugar de los extendidos y más complejos amortiguadores hidráulicos.

### 3.6 Smart fabrics

Se definen como smart fabrics, e-textiles o tejidos inteligentes aquellos tejidos en los cuales se introducen dispositivos digitales o electrónicos. Se diferencian de los conocidos como “wereable computing” en que estos últimos consisten en dispositivos colocados sobre o bajo la ropa mientras que en los e-textiles se busca la integración de los componentes en la vestimenta.

Al igual que en la electrónica convencional, la construcción de textiles con capacidades electrónicas requiere del uso de materiales conductores y semiconductores. Actualmente existen varias fibras conductoras comerciales, suelen ser fibras metálicas combinadas con fibras de algodón, por ejemplo.

Sin embargo, los metales conductores y semiconductores son demasiado rígidos, lo que supone que la ropa fabricada con dichas fibras conductoras no resulte especialmente cómoda y además no resultan convenientes debido a que están sometidas a tracciones y doblados que reducen notablemente su durabilidad.

#### 3.6.1 Utilización de CNT en smart fabrics

Ante la situación actual, se hace necesario idear una tecnología que permita la creación de tejidos inteligentes eliminando los problemas de los actuales hilos metálicos. Es aquí donde entra la nanotecnología y, más concretamente, los nanotubos de carbono. Como se ha mencionado anteriormente poseen unas excelentes propiedades eléctricas.

Una posibilidad sería crear fibras a partir de nanotubos y realizar tejidos con ellas, sin embargo, la tecnología actual hace que esto sea complicado por la necesidad de nanotubos suficientemente largos. Por otro lado, las propiedades mecánicas de los CNT supondrían que no se eliminase el problema de la excesiva rigidez de los hilos conductores actuales, aunque sí el de la durabilidad.

Otra solución es utilizar tejidos convencionales y tratar de introducir suficientes nanotubos en los mismos para que tengan suficiente conductividad. De esta forma se evitaría la excesiva rigidización del tejido. Será esta la técnica llevada a cabo en el presente proyecto.

### 3.6.2 Aplicaciones de smart fabrics

La utilidad de estos tejidos inteligentes es bastante amplia. Podrían utilizarse para monitorizar las constantes vitales del portador (lo que permite cambiar los incómodos sensores por una simple camiseta). Esto podría implementarse en hospitales, pero también permitiría una monitorización no intrusiva de pilotos, conductores, deportistas o personal manejando maquinaria o materiales peligrosos.

En este trabajo se buscará obtener un tejido suficientemente conductor como para que sea posible aumentar la temperatura del mismo por efecto Joule. Esto puede tener múltiples aplicaciones:

- Ropa calefactable: se podría desarrollar ropa que se calentase para mantener la temperatura corporal en situaciones de frío extremo. Sería de gran utilidad para el gremio del montañismo o la escalada, equipos de salvamento o militares. Aunque ya existen presentan los inconvenientes mencionados anteriormente por utilizar hilos metálicos.
- Calefacción de asfalto: se podría utilizar una capa de este tipo de tela en las carreteras en aquellas zonas con peligro de heladas como aquellas en las que no da el sol o carreteras de montaña. Aunque el coste de incluir la tela en todo el recorrido de la carretera sería elevado, podría utilizarse simplemente en aquellos puntos con alto riesgo. En este caso sería necesario elevar la temperatura unos pocos grados por encima de cero, por lo que no requeriría tanta energía como la aplicación anterior.
- Complementos fisioterapéuticos: un dispositivo con gran uso para el tratamiento de lesiones musculares son las mantas eléctricas para aplicar calor. De nuevo estas mantas utilizan cables metálicos que se calientan por efecto Joule, lo que hace que su uso se reduzca al ámbito casero o de clínica. Con este tejido se podrían desarrollar elementos como fajas, tobilleras, muñequeras,... que sean igual de ligeras que las convencionales y permita la aplicación de calor durante el desarrollo de la vida diaria.

## 3.7 Procesos industriales de tinción de textiles

En el presente proyecto se ha tratado de utilizar un método que pueda ser llevado a una escala industrial. El proceso de impregnar las telas con nanotubos de carbono se realizará de forma similar al de tinción de textiles, es por ello que se realiza esta mención a los mismos.





En un proceso de tinción participan principalmente cuatro elementos:

- **Sustrato:** es el material que se va a teñir, se pueden encontrar distintos formatos como fibras, hilos o tejidos por ejemplo.
- **Insumos:** son los agentes encargados de producir el cambio de color del sustrato, como los colorantes, o que ayudan durante el proceso para obtener mejores resultados, como los mordientes.
- **Maquinaria:** será el conjunto de máquinas empleadas para llevar a cabo la tinción.
- **Factor humano:** como en todo proceso industrial será necesaria la presencia de personas que se encarguen de la operación, supervisión y/o dirección del proceso.

### 3.7.1 Proceso de tinción

Se pasa a describir las diferentes fases de las que se compone el proceso de tinción de textiles. Se hará una descripción general debido a la enorme cantidad de posibilidades que existen. Básicamente podemos dividirlo en las siguientes etapas:

1. **Preparación:** se preparan los sustratos para facilitar la posterior penetración del colorante.
2. **Tinción:** fase en la que se aporta el color.
3. **Aclarado:** se realiza un último aclarado para eliminar los restos de colorante que no se han adherido. Podría considerarse como el último paso de la tinción.

#### 3.7.1.1 Preparación

En esta fase se incluyen una serie de operaciones que preparan el sustrato para la tinción, estampado y acabado. Estas pueden variar según el formato de sustrato utilizado o el tipo de fibra, así como de los tratamientos que se vayan a realizar posteriormente. Se describen a continuación algunas de estas operaciones:

- **Gaseado:** es un proceso que consiste en eliminar la pilosidad que queda en el tejido como consecuencia de los tratamientos mecánicos. La presencia de la misma hace que los hilos tengan mayor propensión a la formación de bolitas en la superficie, lo que se conoce como pilling. La eliminación de la vellosidad se realiza por quemado de los mismos y, posteriormente, se lava el sustrato para eliminar residuos. No se aplica con tejidos sintéticos debido a que el residuo que dejan no se pueden remover.
- **Termofijado:** este tratamiento se realiza en caso de utilizar fibras sintéticas. Estas se someten a un estirado para orientar las moléculas en dirección de la fibra, lo que hace que aparezcan tensiones internas. Al aportar calor con el termofijado se liberan dichas tensiones.

- **Desengomado o desencilado**: es un tratamiento realizado para eliminar la goma de la urdimbre en tejidos de calada. Para ello se pueden utilizar distintos métodos, como la aplicación de enzimas amilasas, en el caso del algodón, que provocan la degradación biológica del almidón. Con esta operación se eliminan las impurezas más externas, se logra una buena humectación y se facilita la tinción.
- **Descrudado**: proceso cuyo fin es eliminar las impurezas que podrían causar que la tinción fuese defectuosa. En el caso del algodón se eliminan las grasas y sustancias pépticas y prepara el material para absorber los agentes de tratamiento posteriores. Habitualmente se realiza con agua blanda aditivada.
- **Blanqueo**: se busca eliminar impurezas del sustrato y obtener un grado de blanco y homogeneizar el tono para preparar el tejido para el teñido o la estampación.
- **Mercerizado**: es un tratamiento típico de sustratos de algodón que mejora el brillo y la humectabilidad, asegura un recubrimiento de las fibras inmaduras y muertas y mejora la estabilidad dimensional y eficiencia del teñido.
- **Aplicación de mordientes**: consiste en aplicar ciertas sustancias – sales metálicas, ácidos, sustancias inorgánicas, etc. – que favorecen la fijación del colorante en las fibras.

### 3.7.1.2 Tinción

Podemos definir la tinción como el proceso en el que un material textil es puesto en contacto con una solución de colorante de forma que lo absorbe y, posteriormente, ofrece resistencia a devolver el colorante al baño. Se pueden diferenciar cuatro etapas:

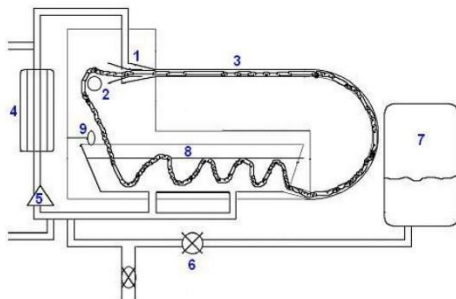
1. **Migración**: es el desplazamiento del colorante desde la disolución o dispersión hasta las fibras.
2. **Difusión**: en esta etapa el colorante pasa de la superficie al interior de la fibra. La difusión del mismo está condicionada por múltiples factores como son la cristalinidad de la fibra, el tamaño molecular del colorante, las fuerzas de enlace colorante-fibra o la temperatura del tejido. La difusión se aprecia macroscópicamente por la uniformidad en el material teñido.
3. **Absorción**: es el contacto de la molécula de colorante con la fibra y la penetración en el cuerpo físico de la misma por difusión sólida.
4. **Fijación**: es la fase en la que se busca que el colorante quede en el interior de la fibra. En este punto se puede considerar la tinción por terminada.

Desde un punto de vista industrial el proceso de teñido requiere los siguientes pasos:

1. Disolver o dispersar el colorante en agua.
2. Alimentar con la solución preparada la máquina encargada de la tinción después de un filtrado adecuado.
3. Transferir el colorante de la solución a la fibra.
4. Distribuir homogéneamente el colorante sobre la fibra.
5. Dejar que el colorante penetre en la fibra y se fije, lo que requiere un control de tiempo y temperatura de proceso.
6. Lavar o enjuagar el sustrato para eliminar el colorante no fijado.

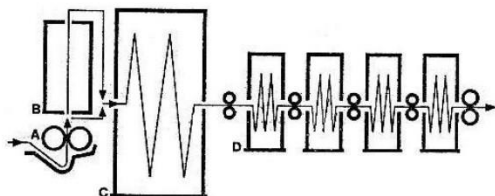
En cuanto a los métodos para transferir el colorante a las fibras podemos considerar dos principalmente:

- **Tintura por agotamiento (discontinuo):** son las fuerzas de afinidad las que hacen que el colorante pase a la fibra hasta saturarla y quedar fijada en él. Se pueden utilizar tres tipos de máquinas: en las que se hace pasar la solución a través del tejido estático, las que mantienen la solución estática y el sustrato en movimiento y en las que ambos están en movimiento.
- **Tintura en foulard (continuo o semicontinuo):** en este caso la tinción se lleva a cabo por medios mecánicos como máquinas de rodillos que distribuyen el colorante uniformemente sobre la tela.



(1) Tobera (2) Cilindro guía (3) Tubo de transporte (4) Intercambiador de calor (5) Bomba de circulación del baño (6) Bomba auxiliar (7) Tina de adición (8) Batea con tejido (9) Sensor magnético

Figura 10: Sistema de tinción discontinuo (arriba) y continuo (abajo)



Proceso Pad-Dry: (A) Foulardado (B) Pre secado (C) Secado (D) Tratamiento posterior



## **4. Planteamiento teórico**

### **4.1 Planteamiento**

Como se ha comentado en los objetivos, el fin de este proyecto es conseguir un material textil capaz de calentarse por efecto Joule. Para que dicho efecto aparezca es necesario que el material tenga cierta conductividad, la cual se pretende obtener mediante la incorporación de nanotubos de carbono al mismo a fin de evitar los problemas comentados de los materiales metálicos.

Independientemente del proceso seguido para introducir los CNT en el tejido, hay que prestar atención a dos fenómenos físicos que estarán presentes. Uno de ellos es el propio efecto Joule, que será el que permita el calentamiento, y el otro la transferencia de calor hacia el ambiente.

El efecto Joule proporcionará la potencia calorífica generada mientras que la transferencia de calor permite conocer la potencia térmica disipada. En el momento en que ambas se igualen se alcanzará el equilibrio térmico y la temperatura de la superficie de la tela se mantendrá constante.

Se asumen las siguientes hipótesis:

- Se considera que la conductividad obtenida experimentalmente es homogénea en la superficie de la muestra.
- Se considera el coeficiente convectivo homogéneo en toda la superficie de la muestra.
- Se simplifica el sistema a una placa plana caliente que disipa únicamente por la zona superior.
- Se toma el aire como gas ideal caloríficamente perfecto.

### **4.2 El efecto Joule**

El efecto Joule, también conocido como Primera Ley de Joule en honor a su descubridor James Prescott Joule, es el proceso por el cual el paso de la corriente eléctrica a través de un conductor produce calor.

Al aplicar una diferencia de potencial a un conductor se crea un campo eléctrico que provocará la aceleración de las partículas cargadas negativamente, lo que generará la corriente eléctrica. En su camino a lo largo del conductor dichas partículas chocan con los iones atómicos del mismo transfiriéndoles parte de su energía cinética. Esto causa un



incremento de la energía cinética vibracional de los iones que se manifiesta en forma de calor.

La potencia disipada en dicha situación se puede cuantificar en conductores óhmicos del siguiente modo:

$$P = I^2 \cdot R = \frac{V^2}{R} \quad [1]$$

Siendo I la intensidad de corriente que atraviesa el conductor, V la diferencia de potencial en el mismo y R la resistencia.

El voltaje será la variable de control mientras que la resistencia será una constante para un elemento determinado, sin embargo, como en este proyecto se trata de evaluar la capacidad de un material de calentarse habrá que obtener la potencia disipada en función de un parámetro que solo dependa del material utilizado.

Aquí se hace necesario introducir la conductividad eléctrica  $\sigma$ , definida como la aptitud de un material para dejar circular libremente la corriente eléctrica y cuya unidad es el S/m (Siemens/metro). Es la inversa de la resistividad  $\rho$ . Desarrollando la relación anterior:

$$P = \frac{V^2}{\rho \cdot \frac{L}{A}} = V^2 \cdot \sigma \cdot \frac{A}{L} \quad [2]$$

Siendo A el área de la sección a través de la cual pasa la corriente y L la longitud del conductor. De esta forma obtenemos la potencia en función de una propiedad que depende exclusivamente del material.

A la vista de la ecuación anterior lo que interesa es aumentar al máximo la conductividad de las telas para obtener la máxima disipación de calor y, con ella, la máxima temperatura posible.

### 4.3 Transferencia de calor

La transferencia de calor es el proceso por el cual se transmite energía térmica desde un cuerpo a cierta temperatura hacia otro a una temperatura inferior. Para que ocurra es necesario, por tanto, la existencia de una diferencia de temperaturas entre los dos cuerpos.

Existen tres mecanismos de transferencia de calor:

- Conducción: se realiza a través de un sólido o un fluido estacionario, se rige por la Ley de Fourier:

$$Q = -k \cdot A \cdot \nabla T \quad [3]$$



- Convección: la transferencia se produce a través de un fluido en movimiento, se rige por la Ley de Newton:

$$Q = h \cdot A \cdot (T_s - T_\infty) \quad [4]$$

- Radiación: la transferencia se produce de una superficie a otra sin necesidad de contacto ni de la existencia de un medio en movimiento. Se rige por la Ley de Stefan-Boltzman:

$$Q = \varepsilon \cdot \sigma_{SB} \cdot (T_s^4 - T_{alr}^4) \cdot A \quad [5]$$

En el presente proyecto el mecanismo que se tomará en cuenta será el de convección, más concretamente el de convección natural (aquel en el que no se fuerza una corriente de fluido). Se obviará el efecto de transferencia por radiación al espacio y el de conducción a elementos adyacentes como pueden ser los electrodos.

### 4.3.1 Convección natural

Como se ha dicho la convección natural es aquella que se produce sin forzar el movimiento de un fluido. Si consideramos un cuerpo caliente en un ambiente a menor temperatura el aire en las proximidades del cuerpo se calentará por conducción. Al aumentar la temperatura disminuye su densidad, lo que provocará una fuerza de empuje vertical hacia arriba (Principio de Arquímedes) puesto que el resto del aire mantendrá su densidad inicial. Como consecuencia el fluido caliente se desplazará hacia arriba y el hueco dejado se llenará con aire frío, volviendo a comenzar el proceso.

En resumidas cuentas, el cuerpo caliente genera un gradiente de temperaturas en el ambiente, que se traduce en un gradiente de densidad que hace que se cree movimiento del fluido.

El desarrollo de las ecuaciones de convección natural están fuera del alcance de este proyecto, sin embargo, es necesario explicar que los resultados se obtienen a partir de correlaciones empíricas que utilizan números adimensionales obtenidos a partir del análisis dimensional de las ecuaciones diferenciales que rigen el proceso. Los principales números adimensionales implicados son:

- Número de Prandtl (Pr): expresa la relación entre los efectos convectivos y los conductivos. Un Pr alto indica que la transferencia de calor se produce de manera más efectiva por convección, y al contrario. Depende exclusivamente de las propiedades del fluido:

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{\text{Velocidad de difusión de cantidad e movimiento}}{\text{velocidad de difusión de calor}} \quad [6]$$

- Número de Grashof (Gr): es el cociente entre las fuerzas de flotación (que favorecen el movimiento) y las fuerzas viscosas (que se oponen al movimiento del fluido). Es análogo al número de Reynolds (Re) para convección forzada:

$$Gr = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L_c^3}{\nu^2} = \frac{\text{fuerzas de flotación}}{\text{fuerzas viscosas}} \quad [7]$$

- Número de Rayleigh (Ra): es el producto de Gr y Pr. Expresa la relación entre las fuerzas que favorecen la convección y las que se oponen a la misma:

$$Ra = Pr \cdot Gr = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L_c^3}{\nu\alpha} \quad [8]$$

- Número de Nusselt (Nu): expresa la relación entre la transferencia de calor por convección y por conducción:

$$Nu = \frac{h \cdot L_c}{k} \quad [9]$$

Siendo  $\nu$  la viscosidad cinemática,  $\alpha$  la difusividad térmica,  $g$  la aceleración de la gravedad,  $\beta$  el coeficiente de expansión volumétrica,  $T_s$  la temperatura superficial del cuerpo,  $T_\infty$  la temperatura del fluido,  $L$  la longitud característica del sistema,  $h$  el coeficiente de convección y  $k$  la conductividad del fluido.

Puesto que el objetivo es determinar la potencia disipada por convección natural se utilizará la Ley de Newton [4]. De dicha expresión el único factor desconocido es el coeficiente convectivo  $h$ , el modo de obtenerlo es a partir del número de Nusselt [9]. El valor de este último se determina a partir de correlaciones empíricas.

#### 4.3.2 Cálculo del coeficiente de convección

Para calcular el número de Nusselt es necesario recurrir a correlaciones obtenidas empíricamente, en este caso habrá que utilizar la correspondiente a una placa horizontal caliente en la que se produce flujo superior.

Se ha realizado la hipótesis de que el flujo es exclusivamente superior debido a que, a pesar de que la parte inferior también se calienta, esta se encuentra cercana a la superficie en la que se apoya la muestra durante la medida. La correlación a utilizar es:

$$Nu = \begin{cases} 0,54 \cdot Ra^{1/4} & 10^4 \leq Ra \leq 10^7 \\ 0,15 \cdot Ra^{1/3} & 10^7 \leq Ra \leq 10^{11} \end{cases} \quad [10]$$

Se observa que el número de Nu depende de Ra y, por tanto, de la temperatura de la superficie de la muestra (entre otros parámetros).



A la hora de realizar los cálculos hay que tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- Las propiedades del fluido se toman a la temperatura de referencia, siendo esta la media entre la superficial y la del ambiente.
- El coeficiente de expansión volumétrica  $\beta$  es equivalente a la inversa de la temperatura para el caso de gases ideales.
- La longitud característica del sistema se calcula como la relación del área entre el perímetro de la muestra.

## 4.4 Temperatura de equilibrio

Como se ha comentado anteriormente, se alcanzará la temperatura de equilibrio en el momento en que la potencia generada por efecto Joule y la potencia disipada se igualen. Igualando la Ley de Joule y la Ley de Newton:

$$h \cdot A \cdot (T_s - T_\infty) = V^2 \cdot \sigma \cdot \frac{A}{L} \quad [11]$$

Despejando la temperatura superficial  $T_s$ :

$$T_s = T_\infty + \frac{V^2}{h \cdot L} \cdot \sigma \quad [12]$$

No se debe confundir la  $L$  de la ecuación [12], la cual es la distancia entre los electrodos, con la  $L_c$  que aparece en los números adimensionales de la transferencia de calor, la cual es la longitud característica.

En la ecuación [12] encontramos que la temperatura de la superficie en el momento de equilibrio depende del coeficiente de convección  $h$ , el cual a su vez depende también de la propia temperatura superficial en el equilibrio. Esto supone que para obtener el resultado será necesario realizar un cálculo iterativo.

A pesar de disponer de las herramientas, el cálculo del coeficiente convectivo está fuera del alcance de este proyecto. Simplemente se ha tratado de obtener una ecuación que permita comparar los resultados teóricos con los obtenidos en el laboratorio. Por otro lado, el cálculo del coeficiente convectivo a partir de las correlaciones empíricas arroja resultados que pueden llegar a tener errores elevados.





## **5. Método experimental**

### **5.1 Procedimiento experimental**

El procedimiento experimental llevado a cabo tiene como objetivo conseguir un material compuesto cuyo sustrato sea un tejido de algodón común y en el cual se introduzca la mayor cantidad posible de nanotubos de carbono. La razón de todo ello es lograr un tejido con conductividad suficiente para generar calor por efecto Joule. Los pasos a seguir han sido:

1. Oxidación de los nanotubos de carbono.
2. Preparación del tejido de partida.
3. Preparación y aplicación de los mordientes.
4. Preparación de una dispersión de CNT.
5. Inmersión de los sustratos.
6. Lavado y secado.

#### **5.1.1 Materiales de partida**

En el presente proyecto son dos los materiales de partida fundamentales:

- Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) sintetizados por CVD.
- Tejido de calada de algodón convencional. El formato que se utilizará serán cuadrados de unos 5x5 cm. Estos serán lavados en una disolución de agua y jabón en ebullición para eliminar impurezas y los restos de grasa que puedan quedar procedentes del proceso de tejido.

Se han seleccionado MWNT debido a que a la hora de oxidarlos se rompe la estructura de la capa externa de los mismos. En el caso de SWNT al solo disponer de una se obtienen peores propiedades que con los MWNT, los cuales aún contienen varias capas sin alterar.

#### **5.1.2 Oxidación de los nanotubos de carbono**

Los nanotubos de carbono están formados por átomos de carbono enlazados entre sí, por lo que son moléculas apolares. Esto hace que no sea posible disolverlos en agua sino que para usarlos en solución habrá que dispersarlos. Para mejorar la capacidad de dispersión se ha realizado una oxidación superficial de los mismos.

El procedimiento seguido<sup>[25]</sup> es el siguiente:

1. Se prepara una dispersión de CNT en agua oxigenada a razón de 100 ml de  $H_2O_2$  por cada 1 g de CNT a oxidar en un vaso de precipitado. Para que los nanotubos queden correctamente dispersados se somete la solución a un baño de ultrasonidos durante unos 3 minutos.



2. Para conseguir la oxidación se introduce un agitador en el vaso y se aplica luz UV mediante una lámpara especial durante unos 15 minutos.
3. Tras la oxidación es necesario eliminar el peróxido de hidrógeno que ha quedado sin reaccionar, para lo cual se filtra la dispersión. Se utiliza un filtro de 200  $\mu\text{m}$  y posteriormente se añade un volumen de agua destilada doble del que se utilizó de agua oxigenada para asegurar un buen aclarado.
4. Finalmente se secan los nanotubos oxidados a vacío.

### 5.1.3 Mordentado

Para tratar de mejorar la incorporación de CNT a la tela se utilizan mordientes, también se va a aplicar el método a muestras sin mordiente para comparar los resultados. Se utilizan dos sales metálicas distintas:

- Sulfato de hierro: mordiente típicamente utilizado en la tinción de textiles, se selecciona porque los nanotubos tienen cierta afinidad con el hierro.
- Sulfato de Aluminio Potasio: otro mordiente típicamente utilizado para la tinción de textiles.

El proceso de mordentado es el mismo con ambas sustancias. Se prepara una disolución en agua destilada al 1% másico y se calienta hasta la ebullición. En este momento se introducen las telas y se mantienen en la disolución ebullendo durante 30 minutos. Una vez pasado el tiempo habrá que aclararlas con abundante agua destilada para eliminar los restos de mordiente que no han penetrado en la tela.

### 5.1.4 Preparación de dispersión de CNT

El siguiente paso es preparar una dispersión de CNT en la cual sumergir las telas para que los nanotubos penetren en ellas. Inicialmente se optó por una dispersión en agua destilada, pero se obtuvieron mejores resultados utilizando 2-propanol, por lo que es el alcohol el que se ha utilizado para la obtención de los resultados finales.

Para crear la dispersión se introducen en un vaso de precipitado los nanotubos con una concentración del 1% en masa con el disolvente y se somete a un baño de ultrasonidos durante 45 minutos para asegurar una buena dispersión.

### 5.1.5 Inmersión de los tejidos

Una vez que se dispone de las telas preparadas y de la dispersión de nanotubos correctamente preparada se introducen las telas una a una en ella durante otros 45 minutos. Para obtener resultados de la evolución de las propiedades a medida que aumenta la cantidad de veces que se sumerge la tela se han utilizado las muestras de la siguiente forma:

- Se dispone de tres tipos de muestras: con mordiente de hierro, con mordiente de aluminio potasio y sin mordiente.
- De cada tipo de muestra existen cinco muestras en total numeradas del 1 al 5, de forma que el número indica cuántas inmersiones se han hecho en total con la misma. Por ejemplo, la muestra número 3 habrá sufrido el proceso inmersión-lavado-secado un total de 3 veces.

### 5.1.6 Lavado y secado

Tras cada inmersión, a los 45 minutos se extrae la tela de la dispersión y se aclara con abundante agua destilada para eliminar de su superficie aquellos nanotubos que no han quedado adheridos a la misma. Una vez lavadas se secan en una estufa a una temperatura ligeramente inferior a los 100°C.

Tras cada lavado se pesa en una báscula cada tela para comparar con el peso inicial de las mismas y con el de inmersiones anteriores y tener un indicativo de la cantidad de nanotubos que captan y de si en algún momento alcanzan la saturación.

## 5.2 Caracterización de las muestras

### 5.2.1 Microscopía electrónica (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es una tecnología que permite la caracterización morfológica de la superficie de materiales sólidos tanto orgánicos como inorgánicos. Su funcionamiento se basa en analizar la información generada por la interacción de un haz de electrones que barre el área seleccionada de la muestra, a diferencia de los microscopios ópticos que utilizan fotones del espectro visible.

En la figura 11 se pueden observar las principales partes que componen un microscopio SEM:

- Un cañón de electrones.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargadas de focalizar y reducir el tamaño del haz para obtener la resolución adecuada.
- Un sistema de deflectores electromagnéticos que permiten realizar el barrido superficial.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar la información aportada por la interacción del haz y la superficie de la muestra y convertirla en una señal eléctrica.

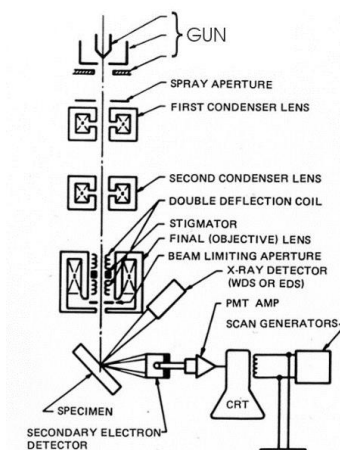


Figura 11: Componentes de un SEM



### ***5.2.1.1 Requisitos para realizar una prueba SEM***

Para el correcto funcionamiento del SEM es necesario que se encuentre en una sala libre de campos eléctricos y magnéticos y sustentado por un suelo libre de vibraciones. Del mismo modo, las muestras deben cumplir una serie de requisitos, debe ser un material sólido seco, es decir, no debe haber presencia alguna de líquidos; también tiene que ser conductor, o al menos su superficie.

En caso de que la conductividad del material no sea suficiente, se podría producir una acumulación local de cargas y una emisión anormal de los electrones que salen de la muestra. Los electrones que son absorbidos por la misma provocan un aumento de temperatura que podría quemarla y destruirla. Para evitar esto se realiza un recubrimiento conductor de oro. Este debe ser suficientemente grueso para que conduzca la electricidad pero no tanto como para que enmascare la superficie de la muestra.

En este caso nos encontramos ante tejidos dopados con nanotubos de carbono a fin de hacerlos conductores, por lo que dicho recubrimiento no será necesario.

### ***5.2.1.2 Información obtenida por SEM***

Un microscopio electrónico de barrido puede disponer de uno o más detectores que capten la información derivada de la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra. En este caso se han utilizado dos detectores para la visualización aunque solo se han extraído imágenes de uno de ellos:

- **Detector de electrones secundarios:** es la señal que proporciona una imagen más real de la muestra y, por tanto, la que se utiliza generalmente para el estudio morfológico de la misma. Se considera como electrón secundario a aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV.
- **Detector de electrones retrodispersados:** se consideran electrones retrodispersados aquellos que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV, proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de distintas interacciones. Esta señal ofrece una imagen de la superficie de menor resolución pero su intensidad varía con el número atómico por lo que permite diferenciar distintos elementos.

Además de estos se pueden encontrar otros detectores como los de rayos X para determinar la composición de la muestra.

### ***5.2.2 Termogravimetría (TGA)***

La termogravimetría (TGA por sus siglas en inglés) es un método de análisis térmico que consiste en incrementar progresivamente la temperatura de la muestra en atmósfera



controlada a la vez que se registra el peso de la muestra. En esta ocasión se trata de someter la tela con nanotubos a altas temperaturas para provocar la degradación del algodón y conocer si el sustrato ha captado nanotubos y, dentro de lo posible, la cantidad de éstos. El equipo está formado por una termobalanza cuyas partes principales son:

- Una microbalanza electrónica y su equipo de control.
- Un horno que calienta la muestra por medio de una resistencia eléctrica y sensores de temperatura, generalmente un termopar que no estará en ningún momento en contacto con la muestra.
- Un programador de temperatura, se pueden hacer ensayos isotermos o a temperatura variable.
- Un controlador de atmósfera que permitirá manejar el tipo de gas utilizado y el caudal.
- Un dispositivo para convertir las señales eléctricas de los sensores en datos de peso y temperatura.

El resultado será una gráfica en la que se mida el peso de la muestra en función del tiempo. Se ha realizado también una TGA con una tela de algodón sin manipular a modo comparativo.

### 5.2.3 Medida de conductividad eléctrica

El calentamiento por efecto Joule requiere que el material sea conductor para que permita la circulación de corriente eléctrica, como se ha visto anteriormente. Para medir la conductividad de las muestras se ha utilizado un sistema de medida en cuatro puntos DC Agilent B2911A controlado por software del departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales, este programa se encarga de variar la diferencia de potencial aplicada a la muestra en un intervalo dado y recoger los valores de intensidad de corriente generados.

Para este ensayo se han recortado rectángulos de cada una de las muestras de tamaño aproximado 20x15 mm cuyos extremos han sido pintados con pintura de plata a modo de electrodo para asegurar que el mismo es de calidad y evitar los problemas de apriete de las pinzas de cocodrilo.

Como resultado se obtienen unas tablas V-I que, junto a la geometría exacta de la zona útil de los recortes (la que queda fuera de los electrodos) servirán para determinar la conductividad del material.

### 5.2.4 Termografía

Puesto que el objetivo del proyecto es obtener un tejido capaz de calentarse por efecto Joule, se ha realizado una termografía de las diferentes muestras sometidas a diferentes voltajes. Para ello se han utilizado los mismos recortes que para la medida de conductividad eléctrica con los extremos impregnados en pintura de plata a modo de electrodos.

Para la realización de la termografía se ha sometido a las muestras a corriente continua proporcionada por una fuente de alimentación a voltajes de entre 15 y 40 V con variaciones de 5V. Se ha realizado una grabación con una cámara térmica FLIR serie E (figura 12) que genera un archivo con el campo de temperaturas a lo largo del tiempo de grabación que puede ser analizado mediante el software FLIR Tools.

De esta forma se ha obtenido la variación de temperatura en las muestras desde el punto inicial sin aplicar corriente hasta el punto en el que se produce el equilibrio térmico con el ambiente y la temperatura se vuelve constante.



Figura 12: Cámara FLIR Serie E

## **6. Resultados**

### **6.1 Resultados de los ensayos**

#### **6.1.1 Inmersión de las telas**

Tras realizar las primeras inmersiones se observó que el procedimiento no daba el resultado esperado, tras varias pruebas y modificaciones se llegaron a las siguientes conclusiones sobre el proceso de inmersión.

##### ***6.1.1.1 Conclusiones sobre el mordiente***

Aquellas telas a las que se le había aplicado el mordiente de hierro no son aptas para el experimento ya que al someterlas al baño en la dispersión de CNT con ultrasonidos apenas captan nanotubos en pequeñas zonas aisladas mientras que al final de la inmersión se observa que la dispersión ha desaparecido y se han formado agregados de nanotubos. Esto indica que el mordiente se ha desprendido del tejido y ha creado dichos agregados en la dispersión en lugar de fijar los CNT a la tela.

Aquellas telas que no poseen ningún tipo de mordiente captan más nanotubos que en el caso anterior, sin embargo estos se fijan en zonas aleatorias y tras varias inmersiones no llegan a cubrir toda la superficie, quedando algunas zonas blancas.

Las muestras con mordiente de Aluminio-Potasio son las que mayor cantidad de CNT captan, ya a partir de la segunda inmersión se conseguía una cobertura prácticamente total de la tela con desde un punto de vista macroscópico.

Por último mencionar que se han utilizado también dos hilos de algodón para luego observar en el SEM si los nanotubos se introducen entre los hilos o sobre ellos y determinar las diferencias entre “teñir” el hilo previamente al proceso de tejido o directamente la tela de calada. Se observó que a partir de la segunda inmersión la cantidad de nanotubos apenas variaba.

##### ***6.1.1.2 Conclusiones sobre el disolvente***

Como se ha comentado anteriormente, en un inicio se utilizó agua destilada para la dispersión de nanotubos, sin embargo, se observó que los resultados no eran del todo satisfactorios. Independientemente del mordiente utilizado, la dispersión no siempre era buena y pocos minutos después de sacarla de la máquina de ultrasonidos ya había precipitado gran parte del soluto.

Por anteriores proyectos del departamento se conoce que el 2-propanol es uno de los medios en los que mejor se dispersan los CNT, por lo que se pasó a utilizarlo en lugar del agua destilada obteniendo mejoras bastante notables. Por un lado la dispersión es más



rápida y de mejor calidad – se puede mantener hasta varios días. Por otro, la cantidad de nanotubos captados por las muestras aumenta considerablemente (desde un punto de vista macroscópico) ya que se conseguía una mayor superficie cubierta de negro.

#### ***6.1.1.3 Conclusiones sobre las condiciones de proceso***

Se ha observado también una dependencia de las condiciones en las que se realiza el proceso de inmersión. Por un lado cuanto mayor tiempo está la tela sumergida más nanotubos quedan fijados a ella, como es de esperar. Se fijó un tiempo de inmersión de 45 minutos para cada tela.

Se ha observado también que resulta más conveniente sumergir una sola tela cada vez por cada vaso de precipitado, al haber más de una sucede que tienden a entrar en contacto entre ellas o con las paredes del vaso por falta de espacio, esto causa una captación notablemente menor en aquellas zonas que no se encuentran en contacto total con la dispersión.

Al no disponer de agitador automático al utilizar la máquina de ultrasonidos y no poder remover manualmente debido a la duración de las inmersiones y la necesidad de trabajar en la campana extractora por utilizar un alcohol, se recurrió a sumergir las telas de una en una y removerlas y girarlas cada 10-15 minutos.

Por último se ha variado la temperatura del baño de ultrasonidos. Se ha probado tanto el agua del mismo a temperatura ambiente como a 70°C (unos 12 °C por debajo de la temperatura de ebullición del 2-propanol); el resultado ha sido que en la inmersión en caliente aumenta la superficie cubierta de negro en la tela una vez terminado el proceso.

#### ***6.1.1.4 Condiciones finales del experimento***

A la vista de todo lo anterior se ha decidido que se sumerge una sola tela cada vez con mordiente de sulfato de aluminio potasio en una dispersión de nanotubos en 2-propanol sometida previamente a 45 minutos de ultrasonidos. El tiempo de inmersión son 45 minutos y la temperatura del baño 70°C.

### **6.1.2 Variación de peso**

Para controlar la cantidad de nanotubos que se han introducido en las telas se realiza un pesaje de las mismas tras cada inmersión y secado. Debido a que el tamaño de cada tela es diferente, las de mayor tamaño captarán una mayor cantidad de CNT, por lo que para poder hacer comparaciones se representa el aumento de peso como porcentaje:



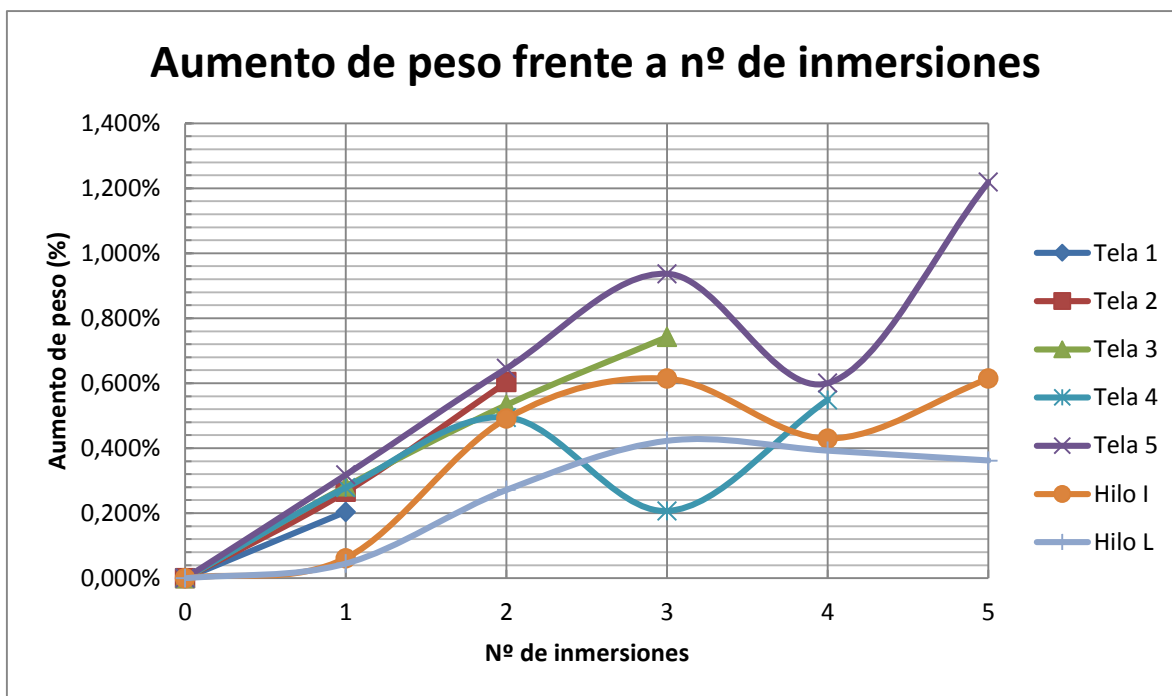


Figura 1: Aumento de peso v.s. nº de inmersiones

En la figura 13 se puede ver como a medida que aumenta el número de inmersiones aumenta la cantidad de nanotubos adheridos a la tela. Se aprecia que todas las telas captan cantidades parecidas para un número similar de inmersiones.

En algunos casos – como la inmersión 4 de la tela 5 y la inmersión 3 de la tela 4 se produce un descenso del aumento de peso, esto se debe probablemente a errores de medida por lo que deben ser ignorados.

Respecto a los hilos, se observa como la cantidad de nanotubos que se introducen en los mismos es menor que en las telas, además se produce cierta estabilización en el aumento de peso cuya causa probable es la saturación del mismo – entendiendo como tal la situación en la cual ya no es capaz de contener más CNT.

Estos resultados, a priori, permiten pensar que los nanotubos se introducen entre las fibras que forman cada hilo, sin embargo, parece que el hecho de tener una tela con varios hilos entrelazados favorece la captación de los mismos. Por tanto, las zonas prioritarias en las que se alojan los MWNT serían los huecos existentes entre los hilos.

### 6.1.3 Medida de conductividad

Para determinar la conductividad de cada muestra se dispone de los datos V-I y de la geometría de las mismas, con ello y aplicando la definición de conductividad obtenemos el valor de la misma:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad [13]$$

siendo R la resistencia (pendiente de la recta de ajuste de I-V), l la longitud entre los electrodos y A el área de la sección del conductor. Con esto obtenemos los siguientes resultados:

Tela (Nº inmers.)	Área Sección (mm <sup>2</sup> )	Longitud (mm)	R (Ω)	Conductividad (S/m)
1	7,5	10,9	877379	0,0017
2	6,75	9,7	8780	0,1636
3	6,72	10,65	10263	0,1543
4	7,27	9,45	9362	0,1387
5	6,95	9,75	5933	0,2364

Tabla 2: Conductividad de cada tela

Los resultados esperados son que a mayor número de inmersiones mayor cantidad de CNT hayan cogido las telas y, por tanto, mayor conductividad tengan. Sin embargo los resultados no muestran eso.

Estas discrepancias se deben, posiblemente, a que los nanotubos no se hayan distribuido uniformemente por la tela, con lo que al tomar muestras de zonas aleatorias puede haber diferencias. Por otro lado, las diferencias de conductividad son pequeñas – salvo para la tela 1, la cual se podría decir que no es conductora. A partir de estos resultados se podría afirmar que con este método en cinco inmersiones se puede alcanzar una conductividad de hasta 0,23 S/m.

Este valor está alejado de la que poseen los materiales metálicos (alrededor de  $10^7$  para el hierro) o de los propios nanotubos de carbono, sin embargo el orden de magnitud es similar al de algunos semiconductores.

### 6.1.4 Microscopía SEM

Con la microscopía SEM se pretende visualizar el modo en que los tubos se unen a la tela y como se distribuyen en la misma. Para ello se han utilizado 4 muestras distintas: la tela 2, la tela 5 y los dos hilos.

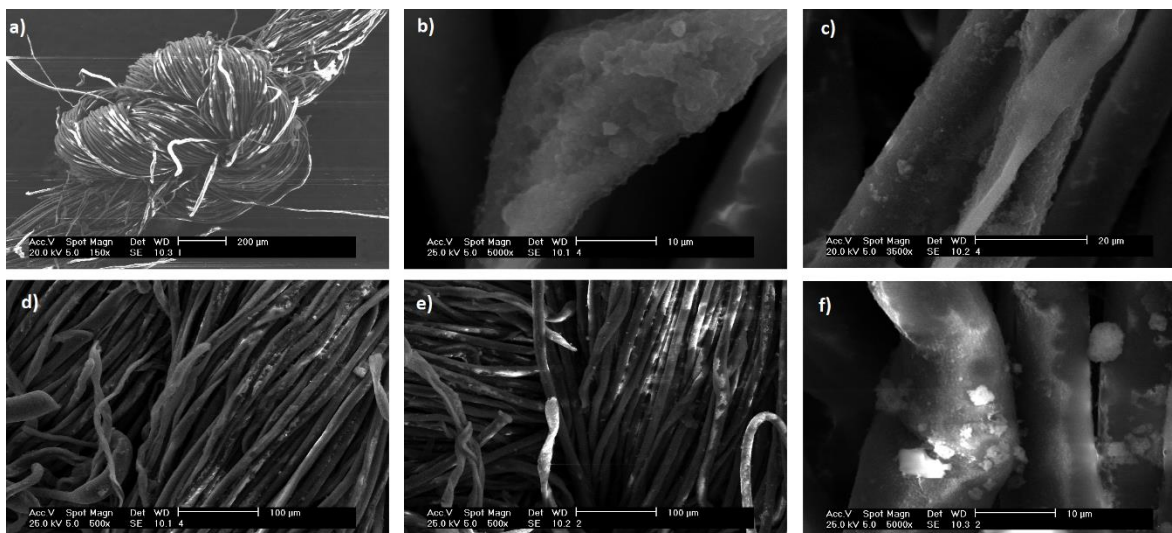


Figura 14: Micrografías SEM. a) Hilo de algodón anudado [x150 aumentos]; b) Tela 5 [x5000 aumentos]; c) Tela 5 [x3500 aumentos]; d) Tela 5 [x500 aumentos]; e) Tela 2 [x500]; Tela 2 [x5000 aumentos].

En las micrografías no se percibe presencia de los nanotubos. Es posible que en 14.b) y 14.c) las costras o escamas que se distinguen sean agrupaciones de los mismos, sin embargo no es posible afirmarlo con certeza. Sin embargo, la microscopía SEM demuestra que las telas contienen nanotubos porque no fue necesario aplicar un recubrimiento de oro, por lo que son conductoras y, puesto que el algodón no lo es, son los CNT los causantes de dicha propiedad.

### 6.1.5 Termogravimetría

Se ha realizado una termogravimetría a una fracción de tela de algodón sin tratar a modo de control y a otra perteneciente a la tela que más nanotubos ha absorbido, es decir, la tela cinco. En la figura 15 se observa la variación de peso (en porcentaje) frente a la temperatura.

Se puede ver como entre los 400 y los 600°C – aproximadamente – la masa cae del 100% hasta cerca del 0%, esto corresponde a la descomposición del algodón. En el caso de la tela 5 la caída de masa llega más tarde a valores cercanos al 0%, esto es debido, probablemente, a la presencia de los CNT.

En el caso de la tela control se obtienen algunas cenizas como residuos, mientras que en la tela 5 el residuo es un material rojizo. Este último corresponde al catalizador de hierro utilizado para la síntesis de los nanotubos.

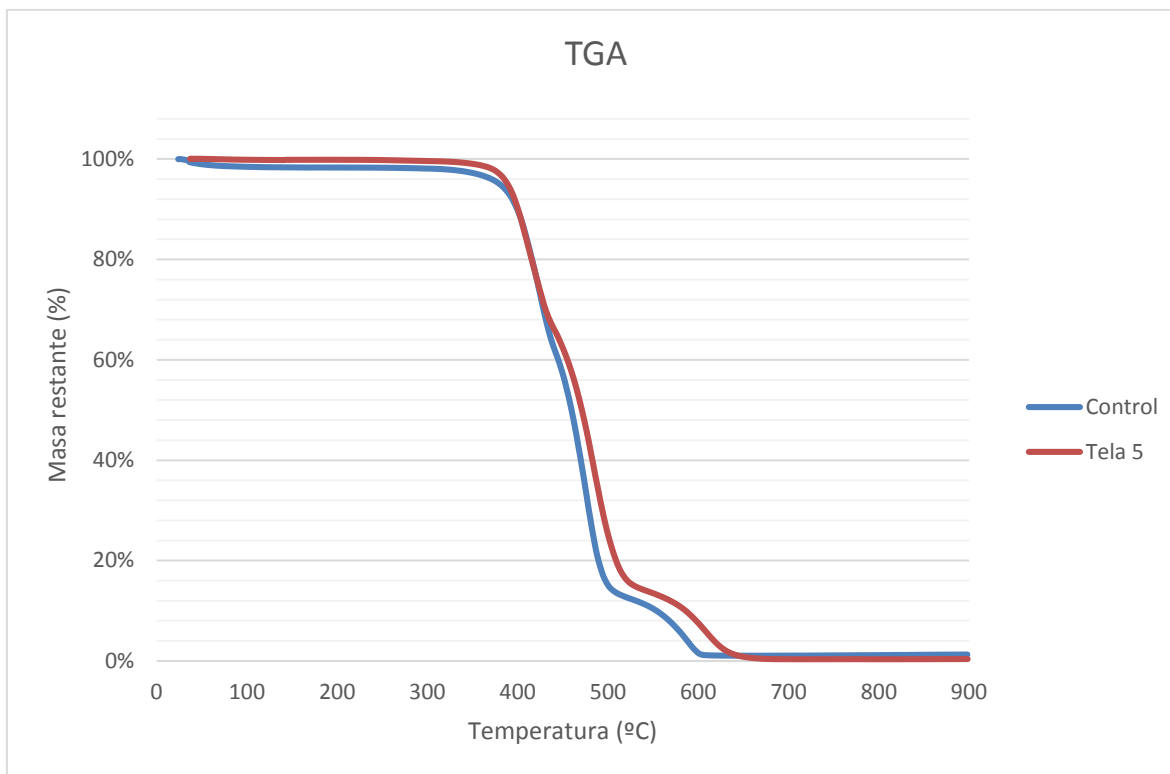


Figura 15: Resultados TGA

### 6.1.6 Termografía

A continuación se muestran una serie de fotogramas del vídeo grabado con la cámara térmica:

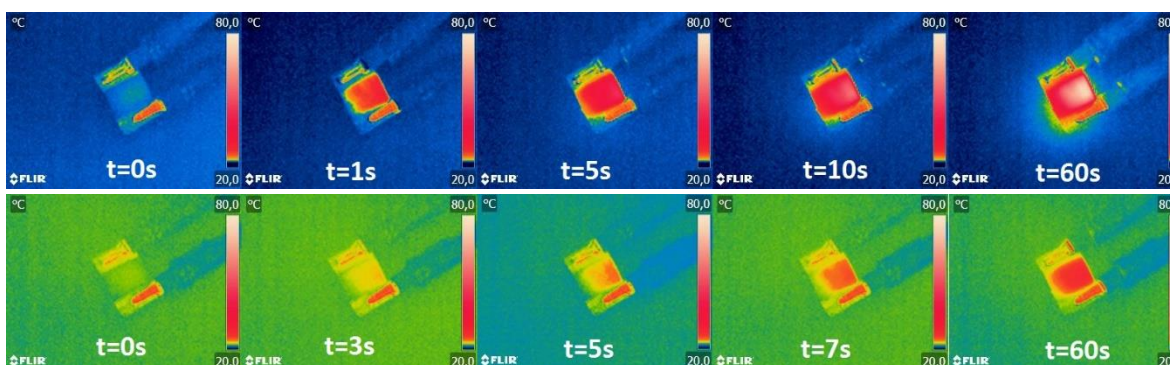


Figura 16: Termografía Tela 5 a 40V (arriba) y 15V (abajo).

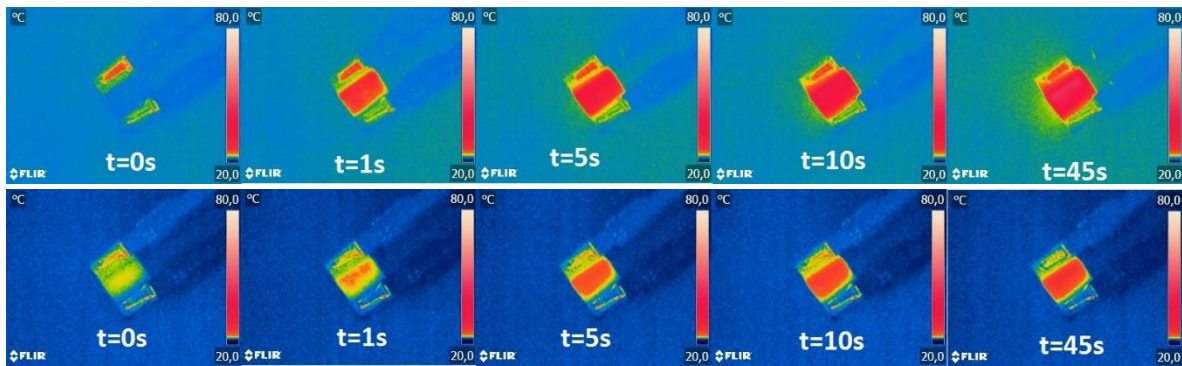


Figura 17: Termografía tela 4 a 40V (arriba) y 15V (abajo):

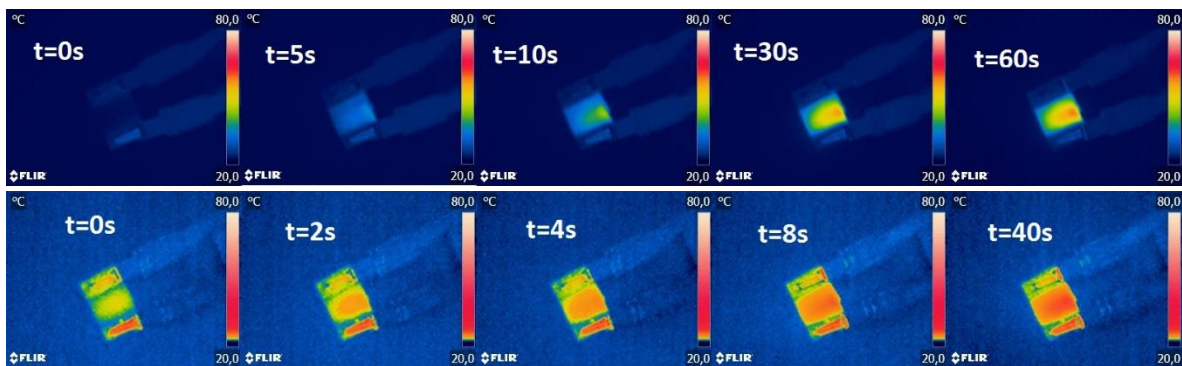


Figura 18: Termografía tela 3 a 40V (arriba) y 15V (abajo):

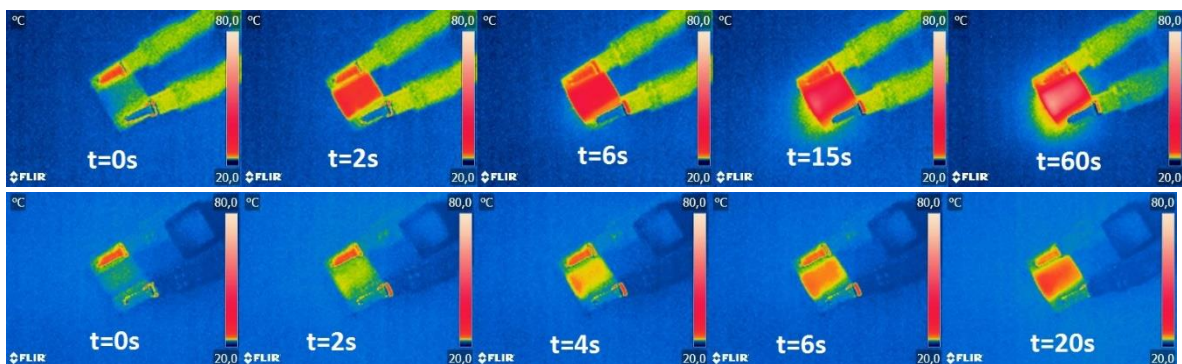


Figura 19: Termografía tela 2 a 40V (arriba) y 15V (abajo):

Nota: Se pueden encontrar los fotogramas correspondientes a todos los ensayos realizados en el *Anexo I*.

Como se puede observar se han utilizado distintas escalas de colores, esto es debido a problemas con el software que en ocasiones la cambiaba automáticamente a pesar de haber fijado una concreta.



Sin embargo, se puede apreciar como en cada muestra el punto que más se calienta varía; esto puede deberse a que aquellas zonas con mayor concentración de nanotubos tienen mayor conductividad y, por tanto, el efecto Joule es mayor en ellas.

Por otro lado, el software FLIR Tools permite obtener las curvas de temperatura en función del tiempo en el punto que se desee. Para obtener unas medidas representativas de cada muestra se ha seleccionado una la superficie correspondiente a la muestra y se han obtenido las curvas de temperatura media frente al tiempo:

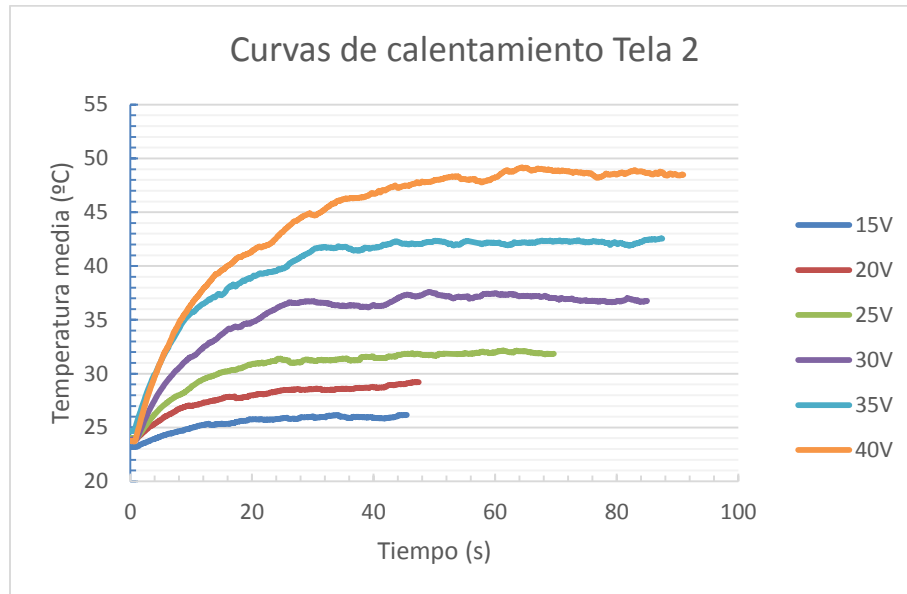


Figura 20: Curvas de calentamiento tela 2

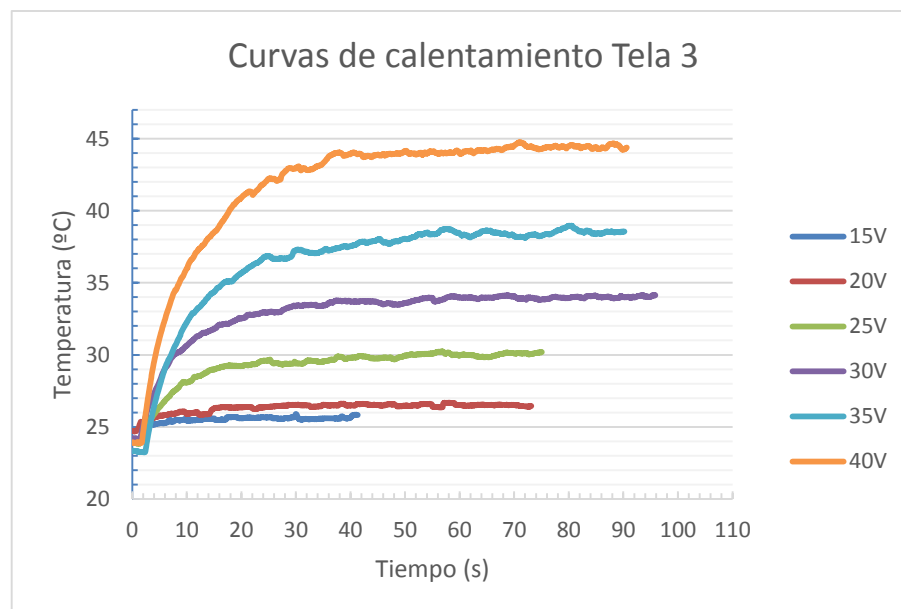


Figura 21: Curvas de calentamiento tela 3

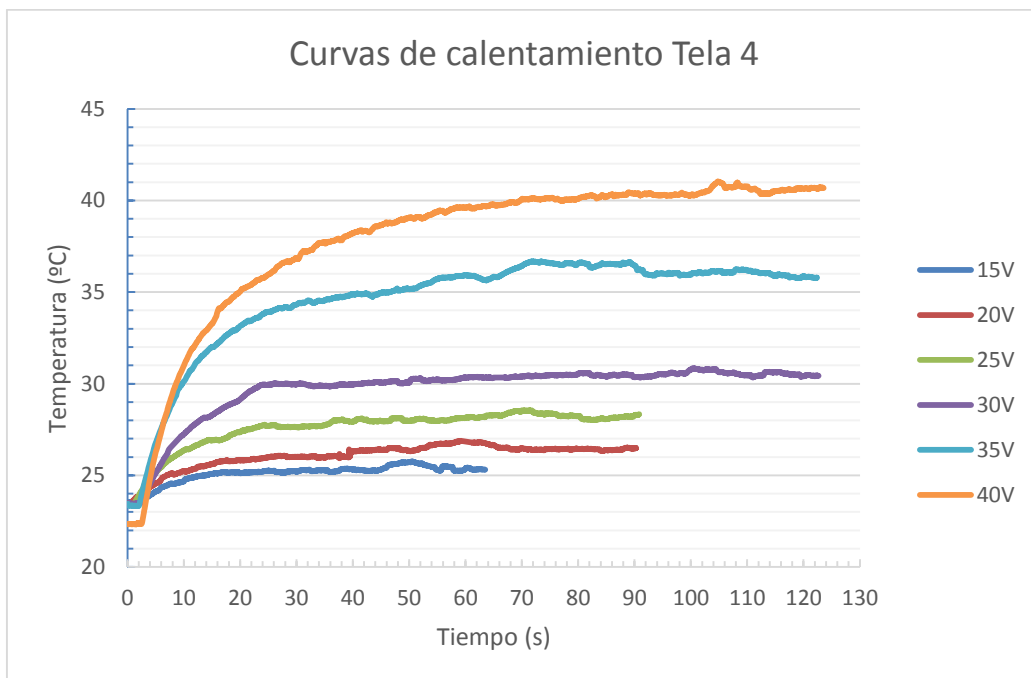


Figura 22: Curvas de calentamiento tela 4

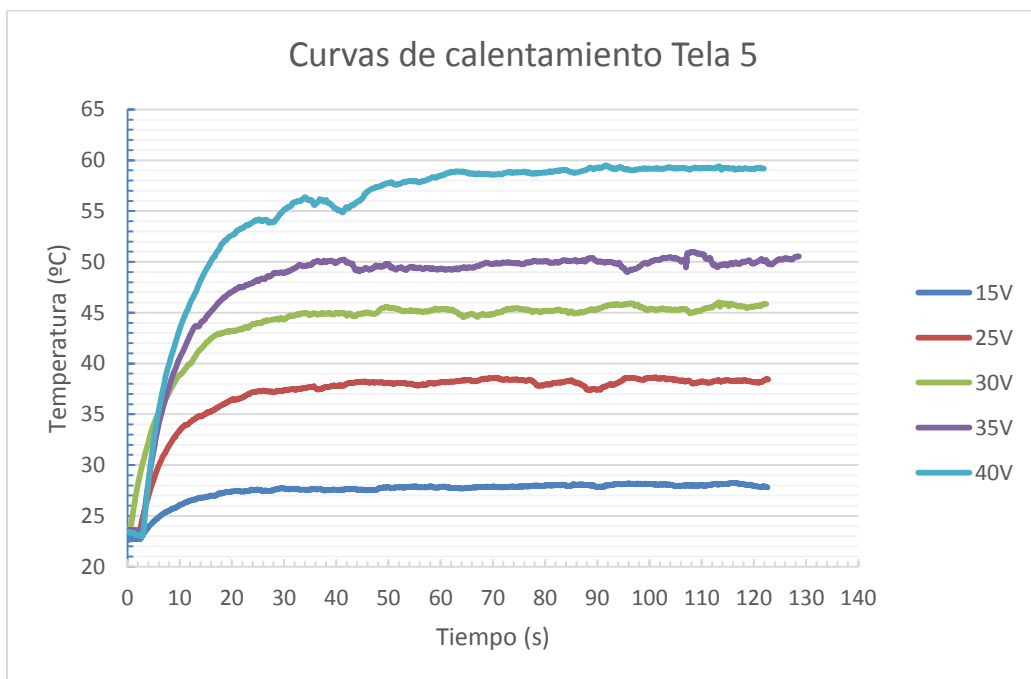


Figura 23: Curvas de calentamiento tela 5

Lo primero que se aprecia en las gráficas anteriores (figura 20 a 23) es que el calentamiento se produce siguiendo una curva típica con un aumento de la temperatura rápido al principio y que se acaba estabilizando.

Este comportamiento es debido a que en un primer momento la potencia térmica generada es mayor de la que la muestra puede disipar, por lo que aumenta su temperatura. Al aumentar la temperatura aumenta la tasa de transferencia de calor debido al aumento de la diferencia entre la temperatura de la tela y la del ambiente, por lo que se reducirá la velocidad a la que aumenta la temperatura. Finalmente la potencia disipada se equilibra con la generada y la temperatura se mantiene constante.

Como era de esperar, se aprecia que a mayor diferencia de potencial entre los electrodos mayor temperatura final se alcanza. Para definir un valor de temperatura de equilibrio se ha tomado la media de todos aquellos datos en los cuales la temperatura se encuentra por encima del 95% de la temperatura máxima de cada curva. En la tabla 3 se recogen dichos valores:

Temperatura de equilibrio (°C)						
Tela	15V	20V	25V	30V	35V	40V
1	-	-	-	-	-	-
2	25,75	28,52	31,57	36,86	42,02	48,33
3	25,56	26,35	29,48	33,64	38,02	43,96
4	25,14	25,74	28,02	30,21	35,95	39,85
5	27,49	-	37,93	45,02	49,60	58,50

Tabla 3: Temperaturas de equilibrio

En la Tabla 3 se ve como las muestras con mayor conductividad alcanzan mayores temperaturas para un mismo voltaje. Esto se observa con mayor claridad representando las curvas de calentamiento de cada una de las telas para una misma diferencia de potencial, 40 V en este caso:

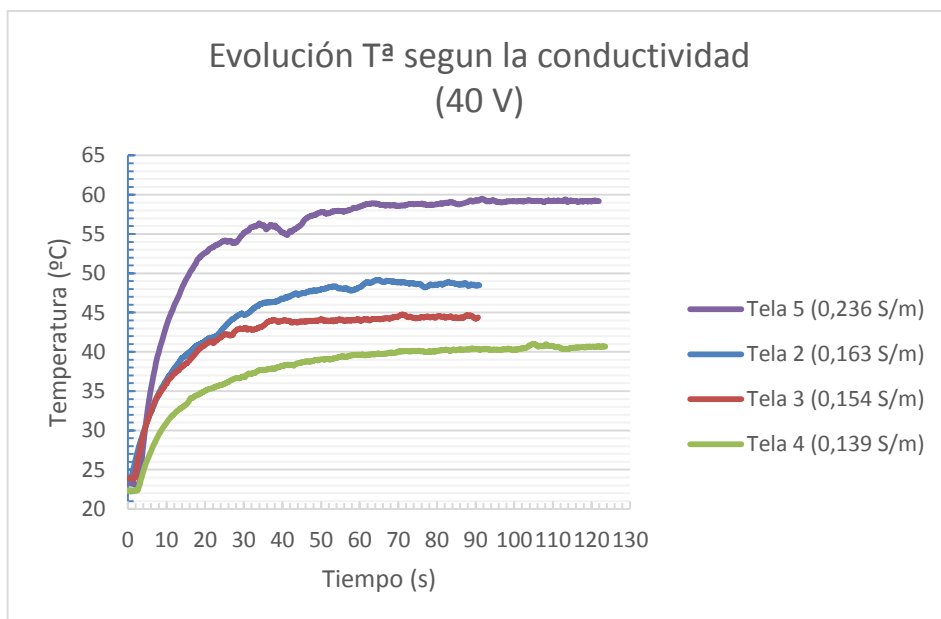


Figura 24: Curvas de temperatura según la conductividad (40V)



## 6.2 Comparativa de resultados

### 6.2.1 Masa de CNT v.s. conductividad

Si representamos la conductividad de cada tela frente a la cantidad de nanotubos que han captado es de esperar que cuantos más CNT mejor conducirá la electricidad. En la figura 25 se muestran los resultados:

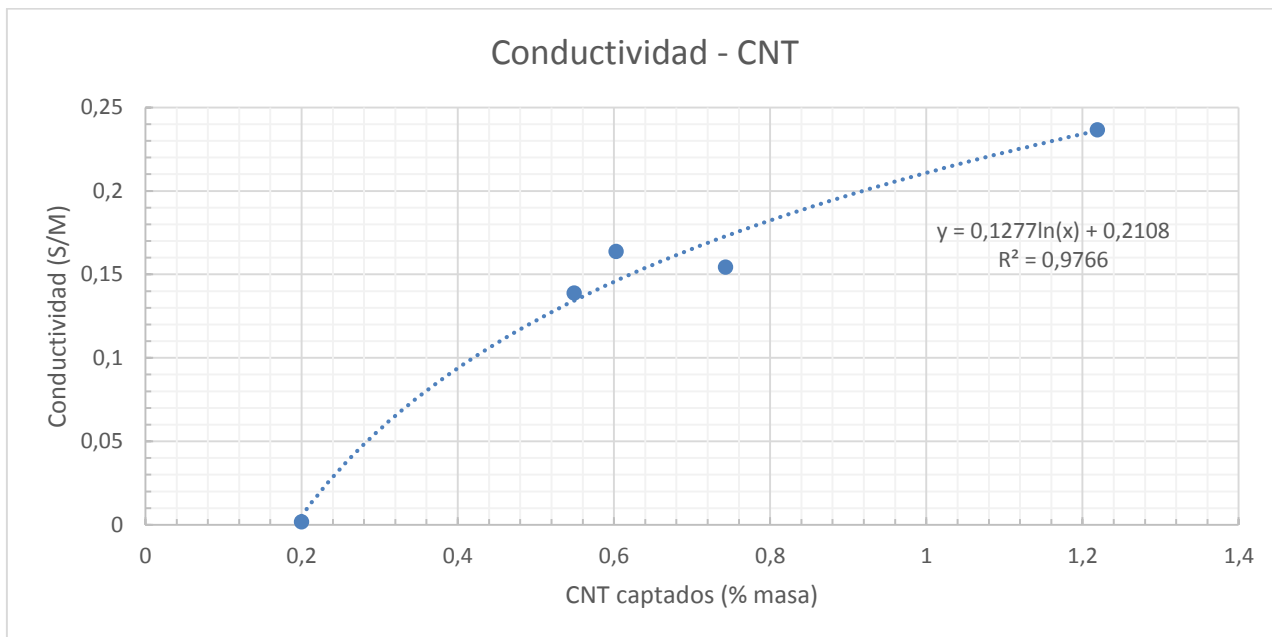


Figura 25: Conductividad v.s. CNT captados

Se observa que efectivamente a mayor cantidad de CNT mayor conductividad, se han probado varias curvas de ajuste y la que mejor se adapta es la logarítmica (atendiendo al valor del parámetro  $R^2$ ). Sin embargo, al disponer de pocos puntos no se puede asegurar que la relación entre la conductividad y la cantidad de nanotubos sea logarítmica.

### 6.2.2 Temperatura de equilibrio v.s. conductividad

En la figura 26 aparece representada la temperatura de equilibrio alcanzada en función de la conductividad para los diferentes voltajes aplicados:

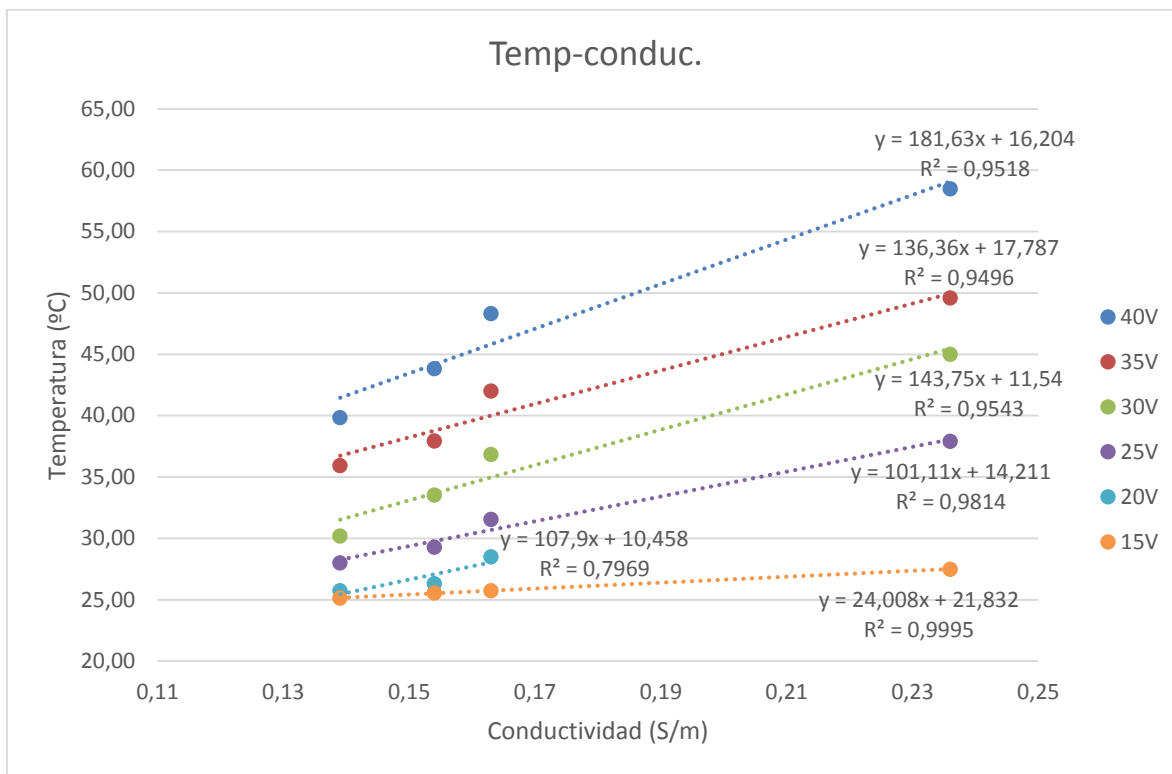


Figura 26: Temperatura de equilibrio v.s. conductividad

Se sigue observando como a mayor conductividad y diferencia de potencial se obtienen mayores temperaturas de equilibrio. A la hora de determinar una curva de ajuste la que mejor se adapta es un polinomio cuadrático, sin embargo, el hecho de disponer de pocos datos no asegura dicha relación. Además, por la ecuación [12] sabemos que la temperatura es proporcional a la conductividad, por lo que se ha elegido un ajuste lineal.

El término independiente de las ecuaciones de las rectas de ajuste debería corresponder a la temperatura ambiente del laboratorio. Estos van desde los 10,46°C hasta los 21,83°C con una media de 15,3°C. La temperatura medida en laboratorio era de 22,4°C. Las diferencias entre las curvas y la realidad se pueden atribuir a que se han hecho pocos experimentos, por lo que la recta de ajuste no queda del todo definida.

### 6.2.3 Temperatura de equilibrio v.s. voltaje

Se representa ahora la temperatura alcanzada en el equilibrio frente al voltaje aplicado para las diferentes telas:

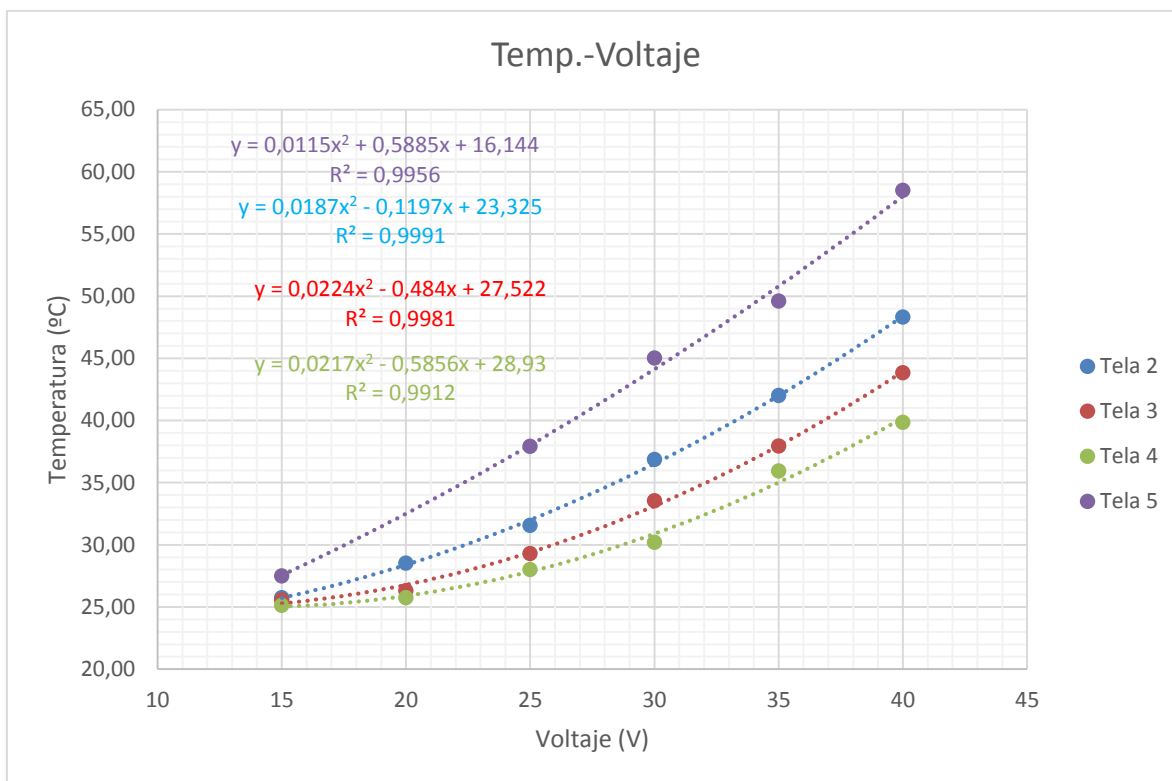


Figura 27: Temperatura de equilibrio v.s. Voltaje

En este caso el ajuste se ha realizado con una función polinómica de segundo grado, dependencia que se deduce de la ecuación [12]. De nuevo el término independiente corresponde a la temperatura ambiente, la media de los mismos es 23,98°C, cercano al valor real.

### 6.2.4 Temperatura de equilibrio v.s. potencia por metro cuadrado

A nivel práctico puede resultar más útil representar la temperatura de equilibrio alcanzada en función de la potencia por metro cuadrado suministrada a la tela (figura 28). Podemos reescribir la ecuación [12] de la siguiente forma:

$$T_s = T_{\infty} + \frac{P''}{h} \quad [14]$$

donde  $P''$  es la potencia por unidad de área en  $W/m^2$ . En la figura 28 vemos representada la temperatura de equilibrio frente al parámetro anterior. Podemos deducir directamente de la ecuación que el ajuste será lineal:

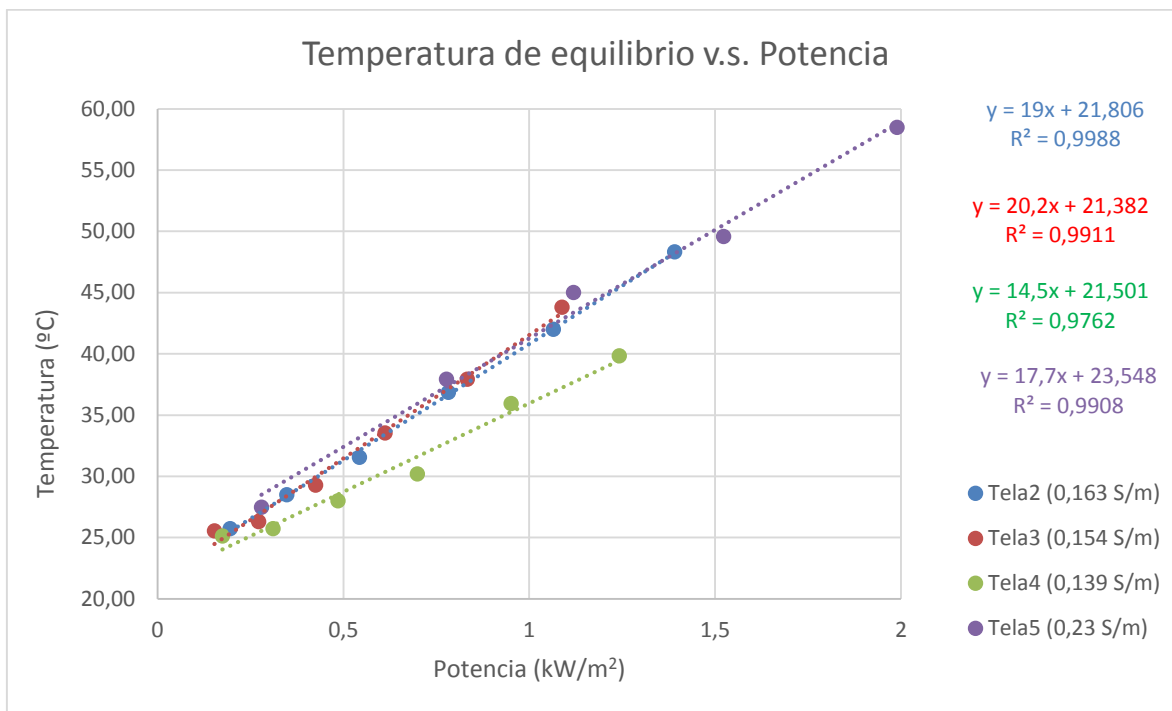


Figura 27: Temperatura de equilibrio v.s. Voltaje

Los resultados muestran como efectivamente la relación es lineal. De las ecuaciones de las rectas podemos obtener el valor de la temperatura ambiente, la cual es bastante aproximada en todos los casos a la real (22,4°C). Por otro lado, la pendiente de las rectas corresponde a la inversa del coeficiente convectivo ( $h^{-1}$ ); este tiene prácticamente el mismo valor en todos los casos – alrededor de  $50 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$  – salvo en la tela 4 que se desvía un poco, esta desviación puede ser debida a las diferencias en la distribución de temperaturas o a variaciones en las condiciones ambientales.

Respecto a la potencia necesaria para el calentamiento habría que decir que resulta elevada, especialmente para aquellas aplicaciones que requieran llevar una fuente de alimentación portátil (como puede ser la ropa calefactable). A modo de ejemplo, la piel de un ser humano medio tiene alrededor de  $2 \text{ m}^2$  de superficie, lo que supone que para mantenerla a 37°C haría falta una fuente de alimentación de 1,5 kW. A esto habría que añadir la influencia de las condiciones ambientales que modifican el coeficiente convectivo como son la temperatura exterior y la presencia de viento, aunque parte de este efecto podría contrarrestarse con aislantes.

## **7. Conclusiones**

Tras la finalización del proyecto se puede decir que el objetivo principal ha sido conseguido. Se ha obtenido un material compuesto de tipo textil formado por algodón y nanotubos de carbono. El algodón aporta las propiedades necesarias para la confección de prendas similares a las convencionales y los nanotubos la conductividad para que se produzca el calentamiento por efecto Joule.

La conductividad alcanzada de 0,23 S/m está lejos de la que poseen los metales pero es suficiente para calentar las telas de unos 150 mm<sup>2</sup> de superficie hasta los 60°C. Aunque es cierto que la energía necesaria para ello es elevada y resultaría difícil aplicarlo para una prenda de vestir, hay que tener en cuenta que se podrían realizar un mayor número de inmersiones para aumentar la cantidad de nanotubos introducidos y, con ello, aumentar la conductividad reduciendo la energía necesaria.

Por otro lado, para crear ropa calefactable no habría que alcanzar temperaturas tan elevadas, bastaría con llegar a unos 35-37°C para estar en una zona de confort. Si además al tejido se añade algún tipo de aislante se reduciría considerablemente la transferencia de calor al ambiente y, con ello la energía necesaria para alcanzar una temperatura aceptable.

En otras aplicaciones como sería introducir la tela bajo el asfalto para calefactar las zonas propensas a helarse simplemente sería necesario elevar la temperatura un par de grados por encima del punto de congelación, lo que requiere menos energía que en el caso de la ropa, aunque esto también dependería de como de extremas sean las condiciones ambientales.

Aunque no se ha comentado en el proyecto, al introducir los nanotubos en el algodón comenzaron a aparecer comportamientos hidrófobos. La cantidad de CNT captados por las telas no es demasiado grande pero sí suficiente para convertir un tejido de algodón cuyo comportamiento es hidrófilo en hidrófobo. Esto supondría disponer de un tejido capaz de calentarse y además repelente del agua y la suciedad, lo que podría resultar de gran utilidad, por ejemplo, para confeccionar ropa técnica que permita mantener al usuario seco y caliente.

Respecto al método, la tinción de las telas se ha llevado a cabo mediante un proceso convencional discontinuo de preparación del tinte y aplicación al sustrato por inmersión del mismo durante un cierto tiempo, por lo que es fácilmente escalable a nivel industrial. La principal diferencia se encuentra en la necesidad de aplicar ultrasonidos para favorecer la dispersión, pero es una operación factible. También se ha visto que resulta más conveniente teñir una tela que los hilos por separado.



Respecto a los resultados arrojados por los ensayos, coinciden con lo esperado: a mayor diferencia de potencial y conductividad – y por ende mayor potencia aplicada – mayor temperatura se alcanza; a mayor número de inmersiones mayor cantidad de nanotubos atrapan las telas. El único resultado que no ha sido como se esperaba es el de la conductividad en función del número de inmersiones. Se ha observado que en el caso de la tela 2 se obtiene mayor conductividad que en el de la 3 y la 4, aunque la diferencia no es muy grande. Este hecho podría atribuirse a la falta de homogeneidad en la distribución de los CNT, lo que hace que se obtengan diferentes conductividades según de que parte se extrae la muestra.

Las micrografías obtenidas por SEM no determinan la presencia de nanotubos de forma visual debido a que el microscopio utilizado no tiene suficiente resolución, sin embargo el hecho de no ser necesario el recubrimiento de oro indica que estos se encuentran ahí porque las muestras tienen suficiente conductividad. También en la termogravimetría se evidencia la presencia de los mismos al existir diferencia entre las curvas de la tela tratada y la no tratada. Por último, la prueba más evidente es la apreciación macroscópica del cambio de color del tejido de blanco a negro.



## **8. Trabajos futuros**

El presente proyecto debe tomarse como un primer paso en la consecución total de los objetivos planteados. A pesar de haber obtenido buenos resultados queda aún camino por recorrer para que la tecnología descrita sea una realidad.

La idea de un tejido que sea capaz de calentarse a la temperatura necesaria mediante la aplicación de una corriente eléctrica tiene una gran cantidad de aplicaciones, sin embargo, se podrían añadir aún más funcionalidades a las telas. Por ejemplo, existen estudios<sup>[17],[20]</sup> en los que se introducen biodetectores en los nanotubos capaces de indicar la presencia de sustancias orgánicas como la sangre o agentes patógenos, sin embargo, es un campo que también está en sus inicios.

Actualmente se dispone de fuentes de alimentación capaces de suministrar la potencia que necesitaría una tela con nanotubos de gran tamaño, pero las dimensiones de las mismas limitan su transporte. La mejora de las baterías de que disponemos actualmente para que se pueda aumentar la capacidad de las mismas manteniendo un tamaño adecuado para el transporte sería también un hecho que impulsaría el desarrollo de las telas obtenidas en este proyecto.

Se pueden buscar tratamientos posteriores a la obtención de la tela con CNT para aumentar la conductividad de la misma como la introducción de grafeno junto a los nanotubos o la oxidación superficial con ioduro de hierro.

Otra importante vía de investigación sería la de mejorar la captación de nanotubos por parte de las telas para así poder reducir el tiempo y el número de inmersiones necesarias a la vez que aumenta la conductividad. También sería necesario llevar a cabo el proceso experimental con diferentes tipos de tejido para observar las diferencias y la posibilidad de utilizar distintos tipos de tela para diferentes aplicaciones.

También habría que realizar un mayor número de experimentos para obtener más datos y tener un mejor conocimiento de la influencia de las variables y las relaciones entre las mismas, ya que el número de ensayos que se han podido realizar en este proyecto son insuficientes para asegurar las conclusiones obtenidas.



## 9. Bibliografía

1. *Nanotecnología: ¿Qué es la nanotecnología?* [En línea] Mayo de 2013. [http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia\\_que\\_es.htm](http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia_que_es.htm).
2. Alcca Quispe, Fernando. *Estructura y síntesis de nanotubos de carbono*. Tesis, Universidad Nacional Mayor de San Marcos: s.n., 2005.
3. Rivas Martínez, María Jesús; Román Ganzer, José, Cosme Huertas, María Luisa. *Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono*. Informe. s.l.: Colección de Informes de Vigilancia Tecnológica Madrid.
4. García Gutiérrez, Ángel Pablo. *Síntesis y caracterización de materiales híbridos basados en nanotubos de carbono*. Proyecto Fin de Carrera. UC3M. Julio de 2013.
5. Lockuán Lavado, Fidel Eduardo. *La industria textil y su control de calidad, V. Tintorería*. Noviembre de 2012.
6. Peralta Padilla, David. *Preparación de muestras para SEM*. Fac. de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Octubre de 2007.
7. De Volder, Michael F. L. et al. *Carbon Nanotubes: Present and future comercial applications*. Science vol. 339 Febrero 2013.
8. Guang Li et al. *A Facile Approach for the Fabrication of Highly Stable Superhydrophobic Cotton Fabric with Multi-Walled Carbon Nanotubes-Azide Polymer Composites*. University of Science and technology of China. 2010.
9. Pasta, Mauro et al. *Aqueous Supercapacitors on Conductive Cotton*. Nano Research (2010) 3: 452-458.
10. Panhuis, Marc in het et al. *Conducting textiles from single-walled carbon nanotubes*. Science Direct, Synthetic Metals 157 (2007) 358-362.
11. Molina, J. *Electrochemical characterization of reduced graphene oxide-coated polyester fabrics*. Electrochimica Acta 93 (2013) 44-52.
12. Tae June Kang et al. *Electromechanical properties of CNT-coated cotton yarn for electronic textile applications*. Smart Mater. Struct. 20 (2011) 015004 (8pp).
13. S. Hecht, David; Liangbing Hu; Grüner, George. *Electronic properties of carbon nanotube fabric composites*. Science Direct, Current Applied Physics 7 (2007) 60-63.
14. Shateri-Khalilabad, Mohammad; E. Yazdanshenas, Mohammad. *Fabricating electro-conductive cotton textiles using graphene*. Carbohydrate Polymers 96 (2013) 190-195.

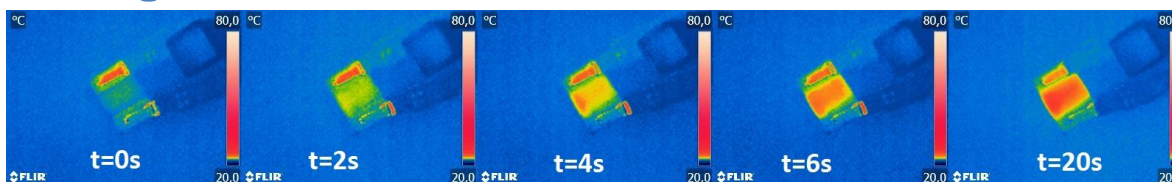




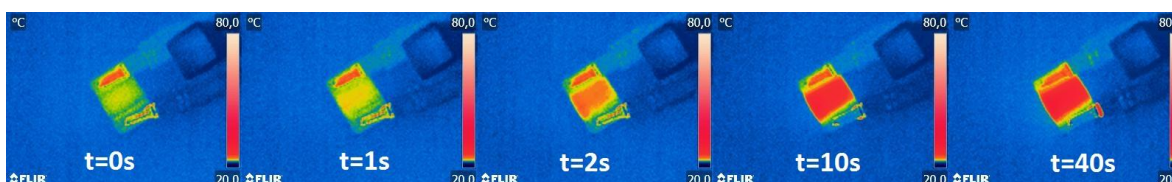
15. Gonçalves, A.G.. *Functionalization of textiles with multi-walled carbon nanotubes by a novel dyeing-like process*. J Mater Sci (2012) 47:5263-5275.
16. Qiang Song, Kezhi Li, Hejun Li, Qiangang Fu. *Increasing the Tensile Property of Unidirectional Carbon-Carbon Composites by Grafting Carbon Nanotubes onto Carbon Fibers by Electrophoretic Deposition*. J. Mater Sci. Technol., 2013, 29(8), 711-714.
17. A. Kotov, Nicholas et al. *Smart Electronic Yarns and Wearable Fabrics for Human Biomonitoring made by Carbon Nanotube Coating with Polyelectrolytes*. Nano letters (2008) Vol. 8, No 12 4151-4157.
18. Pasta, Mauro. *Stretchable, Porous, and Conductive Energy textile*. Nano Letters (2010) 10, 708-714.
19. Bunshi Fugetsu et al. *The production of soft, durable, and electrically conductive polyester multifilament yarns by dye-printing them with carbon nanotubes*. Carbon 47 (2009) 527-544.
20. Opino. *Los nanotubos se ponen de moda*. MIT Technology Review. Mayo/Junio 2009. [en línea] [http://www.technologyreview.es/printer\\_friendly\\_article.aspx?id=35484](http://www.technologyreview.es/printer_friendly_article.aspx?id=35484)
21. Servicio de microscopía electrónica. *Textos*. UPV. [en línea] <http://www.upv.es/entidades/SME/info/751792normalc.html>
22. Swapp, Susan. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. University of Wyoming. [en línea] [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)
23. Pozuelo, Javier et al. *Synergistic effect of magnetite nanoparticles and carbon nanofibres in electromagnetic absorbing composites*. Carbon 74 (2014) 63-72.
24. Pozuelo, Javier; Crespo, María; González, Maríal. *Magnetic silica: epoxy composites with a nano- and micro-scale control*. Materials Chemistry and Physics 144 (2014) 335-342.
25. N. V. Qui, P. Scholz, T. Krech, T. F. Keller, K. P. ollok, B. Ondruschka. *Multiwalled carbon nanotubes oxidized by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as catalyst for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene*. Catalysis communications 12 (2011), 464-469.

## **ANEXO**

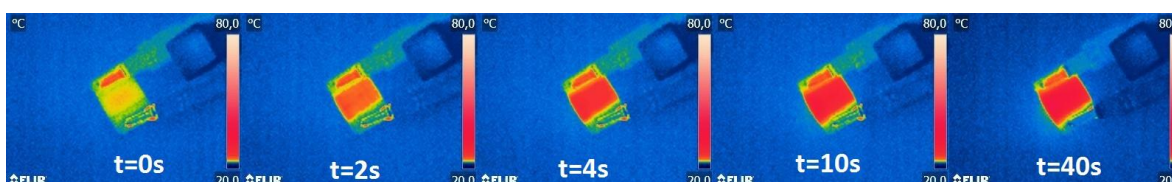
## Termografía tela 2



Tela 2 15V



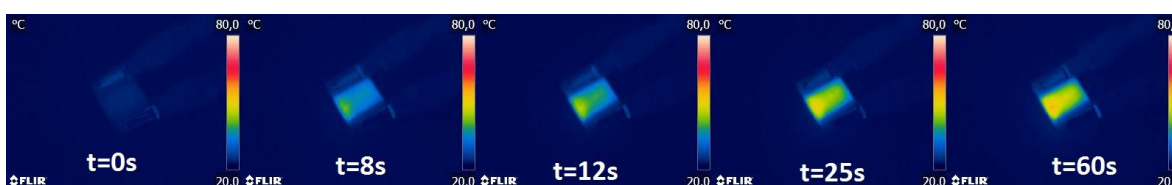
Tela 2 20V



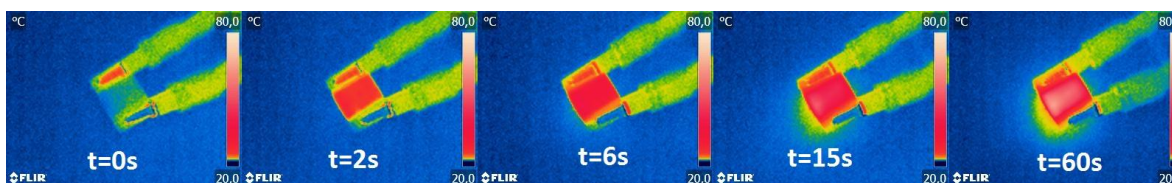
Tela 2 25V



Tela 2 30V

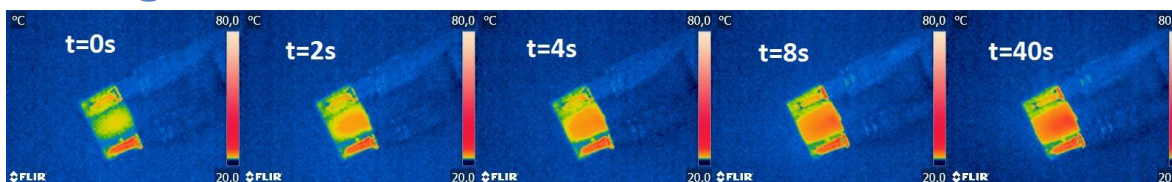


Tela 2 35V

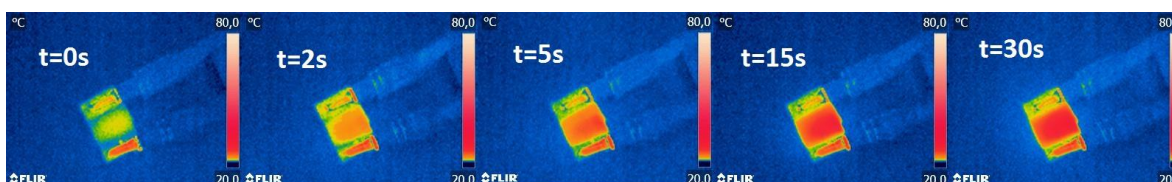


Tela 2 40V

## Termografía tela 3



Tela 3 15V



Tela 3 20V



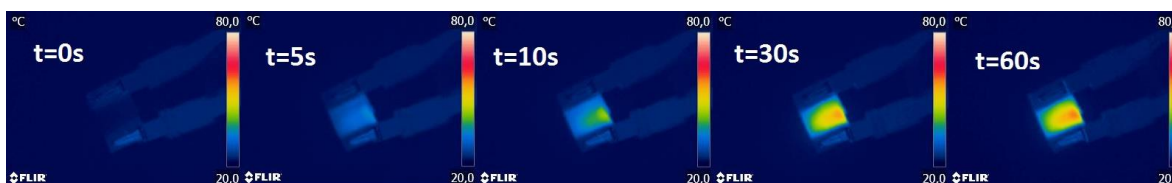
Tela 3 25V



Tela 3 30V



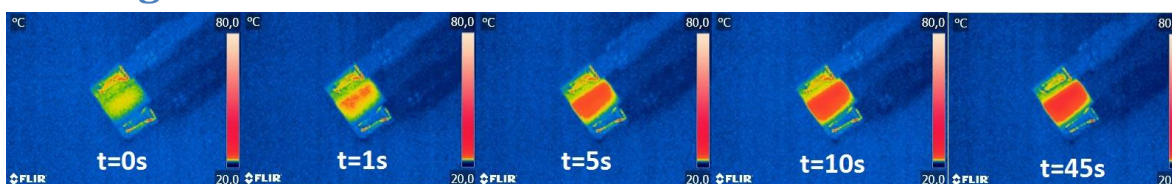
Tela 3 35V



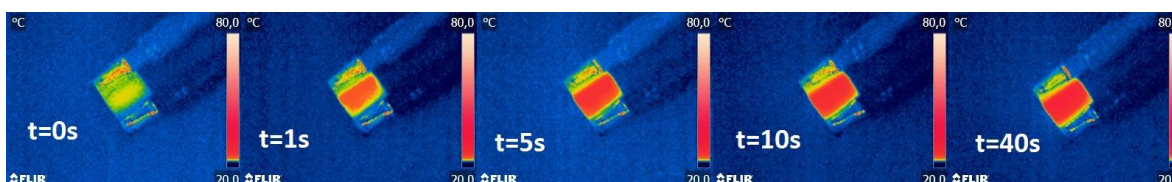
Tela 3 40V



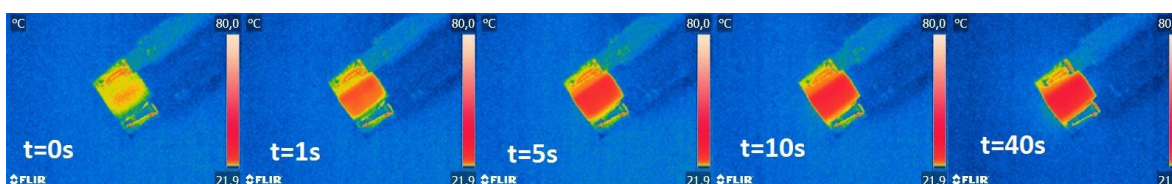
## Termografía tela 4



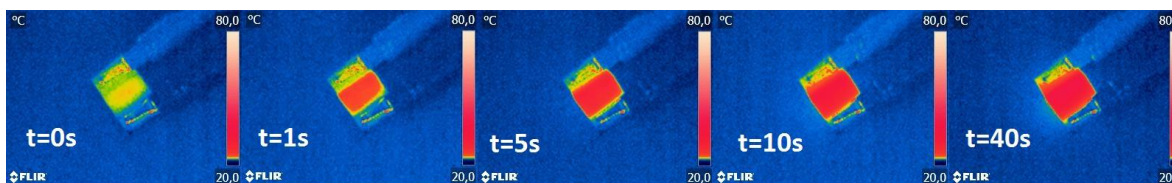
Tela 4 15V



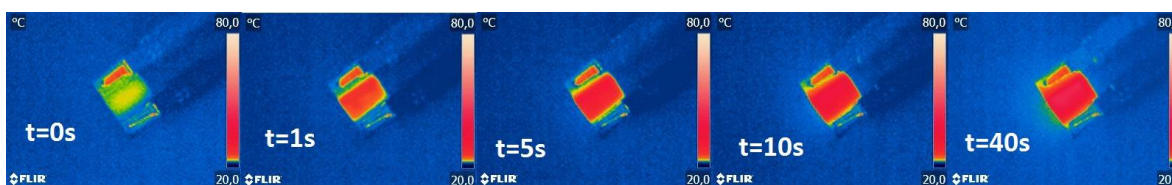
Tela 4 20V



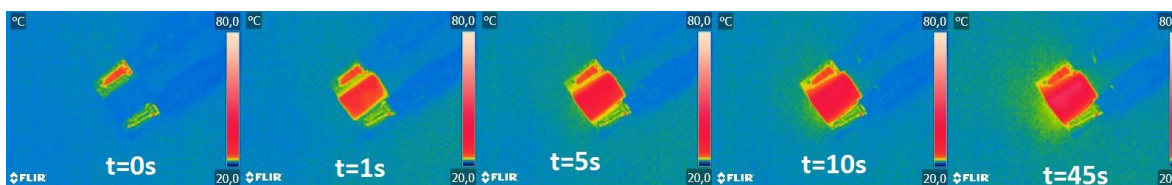
Tela 4 25V



Tela 4 30V

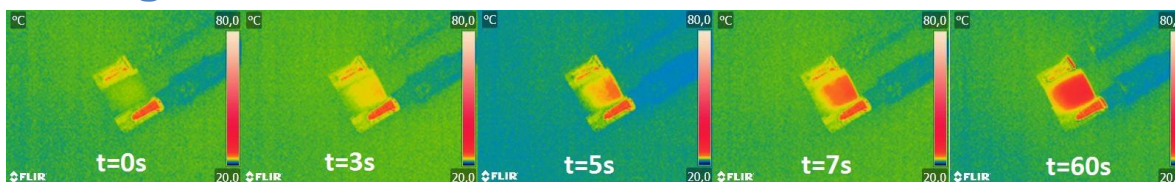


Tela 4 35V

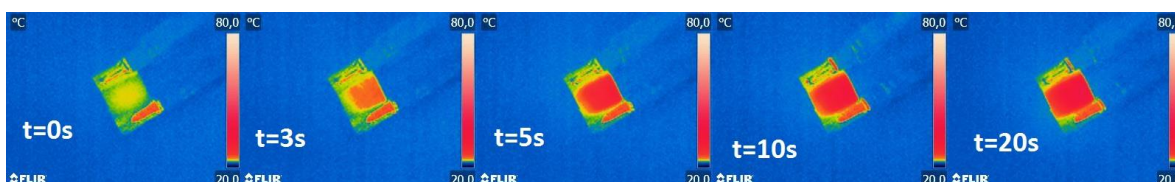


Tela 4 40V

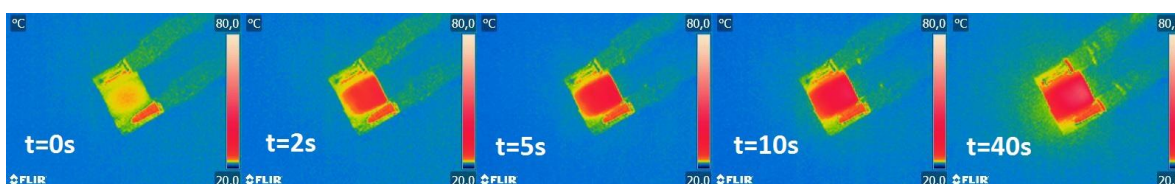
## Termografía tela 5



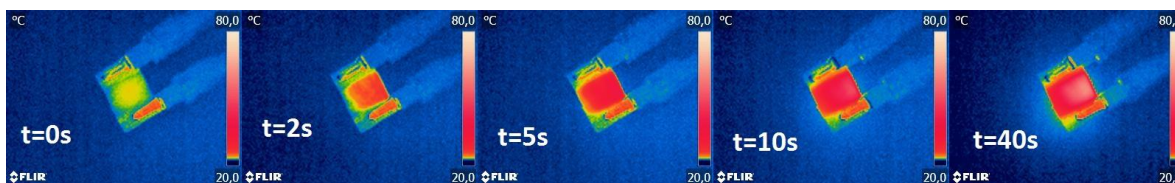
Tela 5 15V



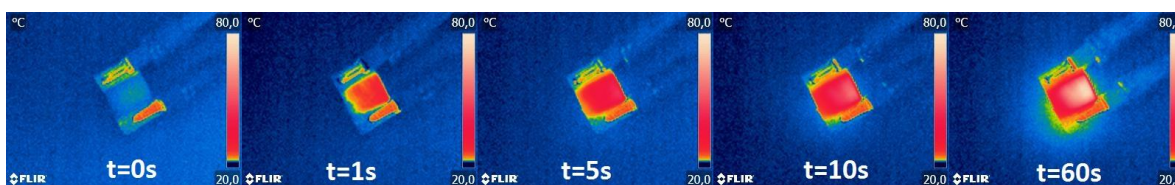
Tela 5 25V



Tela 5 30V



Tela 5 35V



Tela 5 40V